

М143  
М995<sup>од</sup>

СЯМУХИН И НЕРУТКИНА

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  
СТЕКОЛ  
И МЕТОДЫ ЕВ  
ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ



НА ДОМ НЕ ВЫДАЕТСЯ

Е. Я. МУХИН и Н. Г. ГУТКИНА

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ И МЕТОДЫ ЕЕ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ

Под редакцией

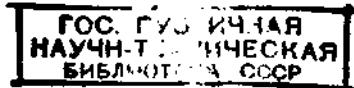
докт. хим. наук профессора К. С. Евстропьева

ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
Москва 1960

Цель настоящей книги — дать технологам и исследователям, работающим в области производства стекла, руководящий и учебный материал по вопросу кристаллизации стекол.

Кроме изложения общих физико-химических основ кристаллизации стекол, показана связь кристаллизационной способности с диаграммой физико-химического равновесия и даны методы определения кристаллизационной способности стекол и состава кристаллических фаз.

Главное внимание уделено способам предупреждения кристаллизации оптических стекол, однако эти способы могут быть использованы и при борьбе с кристаллизацией других стекол.



1767 14

60

II  
16505

M 13  
69-1  
M 905

Редактор канд. техн. наук Р. С. Ильин

Зав. редакцией инж. А. С. Займовская

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсивно развивающееся народное хозяйство требует от стекольной промышленности разработки новых сортов стекол с новыми и часто очень сложными физико-химическими свойствами: оптическими, электрическими, механическими и др. При осуществлении новых прогрессивных приемов варки и выработки стекла иногда возникают значительные трудности, обусловленные кристаллизацией стекла.

Чтобы избежать этих трудностей, обойти их и научиться изготавливать требуемые стекла в производственных масштабах или по новому технологическому процессу, необходимо тщательное изучение явления кристаллизации стекла, исследование образующихся кристаллических фаз, изучение скорости их образования и т. п. Особенно остро стоят эти вопросы при производстве многих сортов оптических стекол, стекол для электровакуумной, химической и других отраслей промышленности.

При производстве некоторых сортов стекол иногда возникает и обратная задача — вызвать в стекле в большей или меньшей степени явление кристаллизации, получить заружшее, закристаллизованное стекло. Умение управлять кристаллизацией стекла — большое и сложное искусство в стеклотехнике.

В книге Е. Я. Мухина и Н. Г. Гуткиной всесторонне и достаточно обстоятельно освещаются вопросы кристаллизации стекол, преимущественно оптических. Авторы описывают методы изучения кристаллизации стекол, исследования выделяющихся кристаллических фаз, излагают способы борьбы с кристаллизацией стекол. Дается описание новых разработанных авторами усовершенствованных методов исследования кристаллизационной способности стекол. Книга содержит большое количество оригинального, собранного или полученного авторами материала как в области разработки методики исследования кристаллизации стекла, так и по конкретным вопросам технологии изготовления стекла, касающимся расстекловывания.

Книга представляет большой интерес не только для специалистов, работающих в области оптического стекловарения, но и для специалистов, занятых в других областях стекольной промышленности.

К. Евстропьев



## Глава I

### ВВЕДЕНИЕ

При производстве и термической обработке стекол нередко наблюдаются случаи расстекловывания. Возникновение в стекле кристаллических образований часто является причиной брака. Иногда брак достигает таких размеров, что наносит большой ущерб производству. Так, например, известны случаи, когда кристаллизацию, начавшуюся в ванной печи, не удавалось приостановить никакими способами и приходилось полностью освобождать печь от «заряженного» кристаллами стекла. Большие неприятности причиняет кристаллизация при механизированной выработке, особенно при вытягивании оконного и дротового стекла.

Вопросу уменьшения кристаллизации стекол посвящено много работ. Но несмотря на целый ряд достижений в этой области, до сих пор расстекловывание наносит большой вред производству.

В работе «Камни и свили в стекле» М. А. Безбородов<sup>1</sup> приводит ряд примеров кристаллизации промышленных стекол. Автор пишет, что нередко приходится наблюдать поверхностную кристаллизацию кристобалита в оконных и бутылочных стеклах иногда почти неразличимую невооруженным глазом. Но бывают случаи, когда кристаллики заполняют сплошь целые участки в виде мутных и шероховатых пятен. Кроме поверхностной кристаллизации, наблюдается появление кристаллических образований в толще стекломассы. Расстекловывание начинается в отдельных точках стекломассы и дает либо отдельные сферолиты, либо прорастание всей массы стекла кристаллами. Последнее явление наблюдается в условиях остановки ванны и медленного ее остывания. Наиболее благоприятные условия для кристаллизации создаются в тех местах, где стекло застывает, т. е. в так называемых «мертвых» углах ванны<sup>2</sup>.

При производстве оптического стекла случаи кристаллизации наблюдались особенно часто, так как необходимость получения стекла с определенными оптическими константами в значительной степени затрудняла возможность изменения его состава для понижения кристаллизационной способности. Кроме того, многообразие и слож-

<sup>1</sup> М. А. Безбородов, Камни и свили в стекле, Промстройиздат, 1953.

<sup>2</sup> А. А. Соколов, Очиги затухания стекломассы в ванных печах, «Стекло и керамика», 1949, № 8.

ность оптических стекол, обычно относящихся к неизученным поликомпонентным системам, не позволяли использовать те же приемы борьбы с расстекловыванием, которые, например, были применены к натриевоизвестковым стеклам, относящимся к трех- и четырехкомпонентным системам, в настоящее время достаточно изученным. И, наконец, технология получения оптического стекла путем медленной студки его в горшке создавала более подходящие условия для кристаллизации, чем выработка стекол.

Как известно, при изготовлении оптических стекол применяются дорогостоящие чистые материалы, поэтому кристаллизация таких стекол приносит значительный материальный ущерб.

Особое значение приобретает борьба с кристаллизацией при разработке рецептуры новых стекол, так как часто главным затруднением является не подбор составов, обеспечивающих нужные эксплуатационные свойства стекол, а высокая кристаллизационная способность, делающая невозможным получение стекла без кристаллических образований.

Кристаллизация оптического стекла может наблюдаться на различных этапах производства. В процессе осветления она встречается исключительно редко, иногда наступает при выработке стекла, однако чаще всего возникает в процессе студки его в горшке.

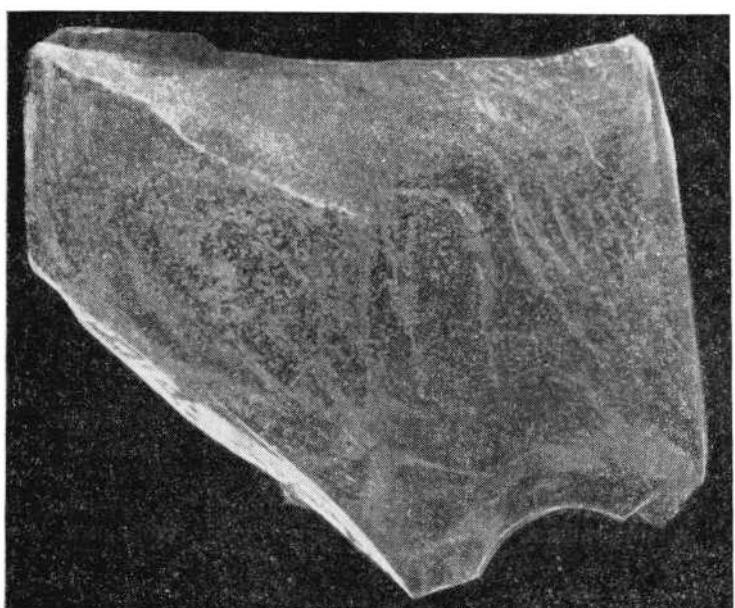
При исключительно высокой кристаллизационной способности вместо стекла может образоваться фарфоровидная или зернистая масса. Но значительно чаще кристаллические образования, отчетливо заметные в стекле невооруженным глазом, группируются в виде отдельных потоков или относительно равномерно распределяются по всему стеклу (фиг. 1—7). В более редких случаях наблюдается появление мелких кристаллов, которые могут быть обнаружены только при просмотре на специальных установках или под микроскопом.

Кристаллизация может происходить и в процессе термической обработки оптического стекла (моллирование, прессование). В этом случае она обычно возникает на его поверхности в виде кристаллических пленок, пятен или полос.

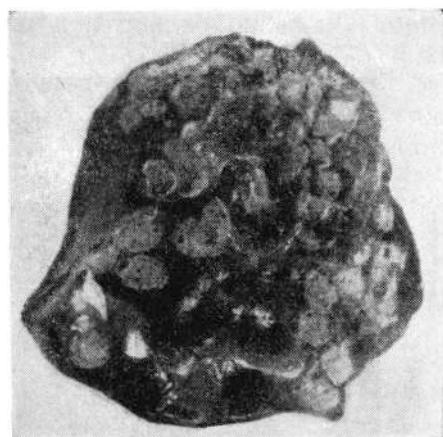
В процессе отжига кристаллизация оптических стекол происходит очень редко.

Итак, вопросы кристаллизации стекол имеют очень большое значение в практическом стекловарении. Изучение процесса кристаллизации необходимо для правильного выбора режимов варки, выработки и термической обработки стекла, позволяющих избежать появления брака. Знание общих закономерностей, управляющих процессом кристаллизации, дает возможность рационально изменять существующие составы стекол для понижения кристаллизационной способности, а также разрабатывать новые составы, обладающие малой склонностью к кристаллизации.

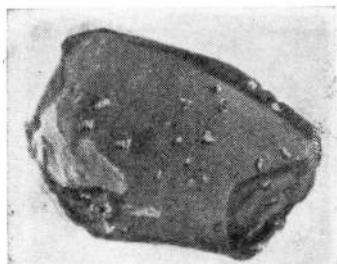
Для правильного понимания процессов кристаллизации стекол следует иметь представление о природе кристаллического и стеклообразного состояний, и поэтому считаем необходимым, хотя бы в общих чертах, остановиться на этих вопросах.



Фиг. 1. Сферолиты кристобалита.

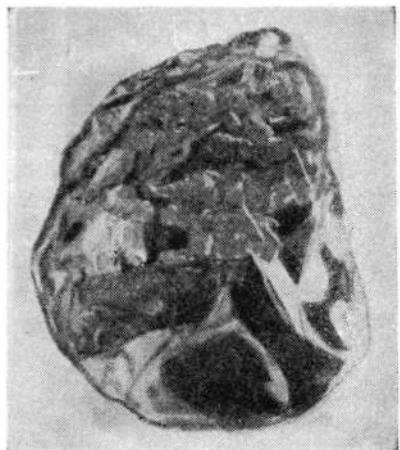


Фиг. 2. Сферолиты метаfosфата алюминия.



Фиг. 3. Тетраэдры метаfosфата алюминия.

Все твердые (с механической точки зрения) вещества, встречающиеся в природе, либо имеют кристаллическую структуру, либо находятся в стеклообразном состоянии. Кристаллическое состояние

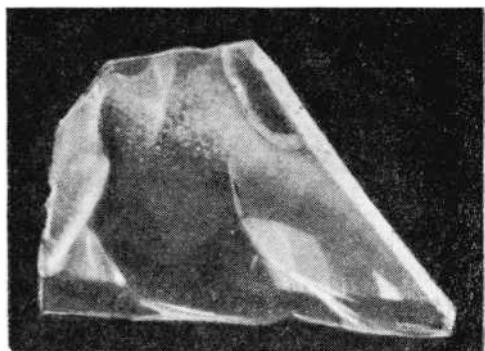


Фиг. 4. Сферолиты метасиликата калия.

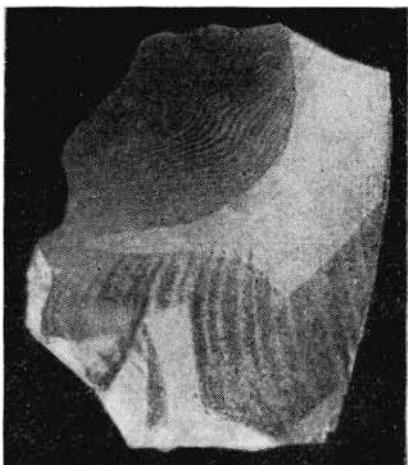


Фиг. 5. Сферолиты кристобалита.

энергетически более устойчиво; стекла всегда обладают некоторым избыточным запасом внутренней энергии, вследствие чего самопроизвольно может происходить только процесс кристаллизации стекол, сопровождающийся выделением тепла. Однако если расплавить кристаллическое вещество и резко охладить расплав, то он нередко (при условии быстро нарастающей вязкости) затвердевает в виде стекла. У различных веществ способность к такому переохлаждению выражена различно. Особенно сильно она проявляется у силикатных, фосфатных, боратных и др. расплавов. Раньше считалось, что явление переохлаждения не свойственно металлом, но



Фиг. 6. Скелетные формы кристаллов тридиумита.



Фиг. 7. Скелетные формы кристаллов тридиумита.

оказалось, что при очень сильном и быстром охлаждении можно получить в виде стекла даже металлы (например висмут).

Чем отличается стеклообразное состояние от кристаллического?

Сопоставим их основные свойства.

1. Характерной особенностью кристаллов является их анизотропность.

Все кристаллы анизотропны в отношении того или иного свойства. Так у кристалла каменной соли прочность на разрыв резко различна в зависимости от того, в каком направлении ее измерять. Кристаллы многих веществ, например кварца, имеют в разных направлениях неодинаковые коэффициенты теплового расширения и теплопроводность. Скорость света в кристаллах, а следовательно, и их показатели преломления (за исключением кристаллов кубической сингонии) по различным направлениям неодинаковы.

В противоположность этому все стеклообразные вещества характеризуются изотропностью, т. е. одинаковыми свойствами в любом направлении.

2. Кристаллическое вещество однородно. Как известно из практики, во многих случаях очистка вещества от примесей достигается их повторной перекристаллизацией. Стеклообразные вещества часто бывают неоднородными и их гомогенизация достигается искусственными приемами, например перемешиванием.

3. В отличие от стеклообразных веществ кристаллы обладают способностью самоограняться, т. е. осколок кристаллического вещества любой неправильной формы, помещенный в подходящие условия, например в пересыщенный раствор этого же вещества, в процессе своего роста под влиянием внутренних физико-химических сил превращается в многогранник.

4. Как упоминалось выше, кристаллическое состояние энергетически более выгодно. В связи с этим оно наиболее устойчиво.

Стеклообразное состояние характеризуется избыточным запасом внутренней энергии и, следовательно, его надо рассматривать как метастабильное. Однако стеклообразное состояние может сохраняться в течение многих тысячелетий. Это объясняется тем, что потенциальный барьер перехода из одного равновесного состояния в другое для таких систем очень высок. Примером являются стекла, найденные при археологических раскопках, а также стеклообразные горные породы — обсидианы, образовавшиеся в результате древних вулканических извержений.

5. Кристаллы обладают определенной, постоянной для данного вещества, температурой плавления.

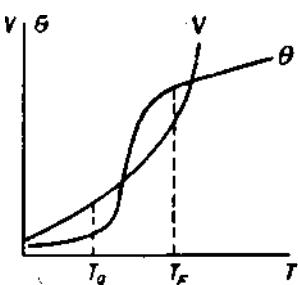
Вещества, находящиеся в стеклообразном состоянии, не имеют определенной температуры плавления и размягчаются в более или менее широком интервале температур. Переход из расплавленного жидкого — в «твердое» состояние у таких веществ происходит непрерывно, сопровождаясь постепенным увеличением вязкости.

6. В процессе кристаллизации свойства вещества изменяются резким скачком, в то время как для затвердевания стеклообразных

вещества характерна непрерывность изменения физико-химических свойств (фиг. 8) \*.

Часто наблюдается, что одно и то же вещество существует и в кристаллическом и в стеклообразном состояниях. Переход из одного состояния в другое сопровождается изменением физико-химических свойств вещества. Рассмотрим это на примере кремнезема. Коэффициент термического расширения кварцевого стекла примерно в 60 раз меньше, чем у кристаллического кварца. Его удельное сопротивление при  $20^{\circ}$  на три порядка выше удельного сопротивления кристаллического кварца.

Все это было известно очень давно и, естественно, что ученые заинтересовались вопросом, чем же вызвана такая разница в свойствах одного и того же вещества в зависимости от того, находится оно в кристаллическом или стеклообразном состоянии.



Фиг. 8. Зависимость удельного объема  $V$  и теплосодержания  $\Theta$  стекол от температуры.

Фиг. 8. Зависимость удельного объема  $V$  и теплосодержания  $\Theta$  стекол от температуры.

В конце XIX в. Е. С. Федоров, основываясь на изучении свойств кристаллов, их однородности и анизотропности, создал теорию решетчатого строения кристаллов. Он установил, что свойства кристаллов являются следствием закономерного расположения в пространстве частиц, составляющих кристалл.

В любой кристаллической структуре можно выделить множество одинаковых, параллельно расположенных частиц, и так их мысленно соединить, что получится некоторая система параллелепипедов, в вершинах которых располагаются все одинаковые частицы. В этой системе все параллелепипеды равны друг другу и одинаково расположены. Такая система была названа пространственной решеткой.

Результаты работ Е. С. Федорова позволили дать следующее определение кристалла: кристаллом называется тело с такой закономерностью строения, при которой слагающие его частицы (атомы, ионы, молекулы) располагаются по закону пространственных решеток.

Особенно большую роль в установлении строения кристаллических веществ сыграл рентгеновский анализ, а позднее электронография, и сведения о строении кристаллического вещества достаточно достоверны.

По современным научным данным изменения свойств веществ связываются с изменениями их внутреннего строения, поэтому и отличие кристаллического состояния от стеклообразного нужно искать в их структуре, т. е. в особенностях расположения в пространстве элементарных частиц, слагающих эти вещества.

Как построены стеклообразные вещества, какова их структура?

\* К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силликатов, Промстройиздат, 1956.

Прежде всего следует отметить, что если для кристаллов все эти вопросы уже изучены, и существует строгая и стройная теория строения кристаллов, то для стеклообразного состояния такой теории нет, а имеются лишь гипотезы, правильность которых еще требует экспериментального подтверждения.

Основное отличие структуры стеклообразных веществ от структуры кристаллов заключается в том, что у первой отсутствует правильность в пространственном расположении частиц.

Д. И. Менделеев рассматривал стекло как сплав, подобный металлическим сплавам, в противоположность воззрениям многих химиков первой половины XIX в., которые считали, что стекло представляет собой определенное химическое соединение.

Тамман дал следующее определение стеклообразного состояния: «стекло является не твердым веществом, а переохлажденной жидкостью, находящейся — благодаря огромной ее вязкости при обыкновенных температурах — в сравнительно устойчивом состоянии». Это определение стекла не вызывает возражений, но, к сожалению, вопрос о строении жидкостей до сих пор также не решен.

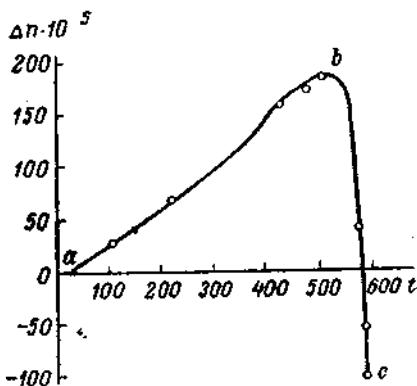
Еще не так давно было принято рассматривать стекла как системы с беспорядочным расположением частиц, по аналогии с жидкостями. Однако в настоящее время старое представление о беспорядочном строении жидкостей полностью отвергнуто.

Нельзя утверждать, что ни одна из существующих гипотез строения стекла не является правильной. Наоборот, существует, по крайней мере, три гипотезы строения стекла, которые кажутся достаточно правдоподобными, и в настоящее время трудно решить, какой из них следует отдать предпочтение.

### Гипотеза микрокристаллитного строения стекла

В 1921 г. академик А. А. Лебедев, изучая физико-химические превращения стекол в области температур, близких к температуре размягчения, установил, что показатель преломления стекол с повышением температуры вначале почти прямолинейно растет, а затем при температурах 520—595° резко уменьшается (фиг. 9).

А. А. Лебедев установил, что прямолинейное изменение показателя преломления — чисто температурный эффект, не связанный с резкими структурными превращениями внутри стекла; нисходящая ветвь кривой указывает на наличие в стекле структурных превращений в области температур 520—595°. Он исследовал коэффициенты термического расширения стекол и кривые нагрева-



Фиг. 9. Изменение показателя преломления стекол с температурой.

ния и заметил, что температурная зависимость этих свойств также претерпевает изменения в области указанных температур.

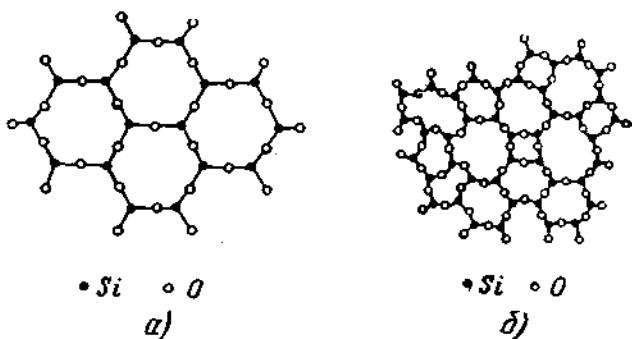
А. А. Лебедев предположил, что указанное превращение связано с  $\alpha \rightarrow \beta$  превращениями возможных в силикатном стекле микрокристалликов кварца, названных кристаллитами. Так возникла гипотеза микрокристаллического строения стекла.

Согласно этой гипотезе стекло следует рассматривать как скопление микрокристаллических образований различных силикатов и кремнезема. Эти микрокристаллы могут быть либо определенными химическими соединениями, либо твердыми растворами.

Они не являются обычными очень маленькими кристаллами: обладая сравнительно нормальной кристаллической решеткой во внутренней части, они обнаруживают все возрастающую деформацию к периферии. Прослойки между кристаллитами имеют аморфное (хаотическое, беспорядочное) строение.

### Гипотеза непрерывной сетки или квазикристаллического строения стекла

Эту гипотезу впервые изложил Захариасен. Он считал, что структура стекол, как и соответствующих кристаллов, представляет собой непрерывную сетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или атомные группы (в кварцевом стекле — тетраэдры  $\text{SiO}_4$ ). Однако структурная сетка стекла неправильна. Если в кристаллической сетке



Фиг. 10. Схемы (проекции на плоскость) структурной решетки кристаллического кремнезема (а) и структурной сетки кварцевого стекла (б).

кварца каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4$  ориентирован закономерно относительно любого другого тетраэдра, то в сетке кварцевого стекла некоторая правильность в ориентации распространяется только на ближайших соседей. По мере удаления от данного тетраэдра взаимная правильность в ориентации постепенно нарушается и далеко отстоящие тетраэдры оказываются расположеными произвольно (фиг. 10, а и б).

## Гипотеза, объединяющая две предыдущие

Одно время считалось, что гипотеза микрокристаллитного строения стекла безусловно правильна. Н. Н. Валенков и Е. А. Порай-Кошиц подтвердили положения А. А. Лебедева, интерпретируя с помощью указанной гипотезы кривые рассеяния рентгеновских лучей стеклами натриевосиликатной системы.

Однако в 1932 г. появились работы Уоррена, который также изучал рассеяние рентгеновских лучей стеклами и получил такие же результаты, но успешно интерпретировал их с помощью положений Захариасена.

Чем это объяснить?

Н. Н. Валенков и Е. А. Порай-Кошиц пытались установить размеры кристаллитов. Для этого они снимали рентгенограммы стекол, предварительно выдерживая последние вблизи температуры размягчения, и нашли, что максимальные размеры упорядоченных областей составляют  $10\text{--}12\text{ \AA}$ . Но П. П. Кобеко в работе «Аморфные вещества» справедливо указывает, что кристаллы, ребра которых равны  $7\text{--}10\text{ \AA}$ , не имеют физического смысла, так как содержат на гранях всего 3—4 молекулы. Таким образом, результаты рентгеновских исследований стекол не могут служить полным подтверждением кристаллитной гипотезы.

Сам автор кристаллитной гипотезы А. А. Лебедев теперь считает<sup>1</sup>, что вопрос о том, называть упорядоченные и неупорядоченные области в стекле — кристаллитами, или областями ближнего порядка, или сеткой с упорядоченным расположением узлов, является вопросом терминологическим. Он предлагает объединить эти понятия и говорить, например, об аморфнокристаллической структуре стекла.

Для доказательства справедливости той или иной гипотезы учёные пользовались самыми разнообразными методами: изучались коэффициенты преломления стекол, термическое расширение, спектры поглощения и пропускания, рассеяние рентгеновских лучей, сорбционные свойства, вязкость и многие другие свойства стекла. И несмотря на такое всестороннее изучение вопрос строения стекла в настоящее время не решен.

Для создания теории строения стекла необходимо дальнейшее исследование различных свойств стекол, а также процессов перехода стеклообразного состояния в кристаллическое и обратно, т. е. процессов кристаллизации веществ, склонных к стеклообразованию. Поэтому вопросы исследования кристаллизационной способности стекол имеют не только прикладной практический интерес, но и большое теоретическое значение.

<sup>1</sup> Строение стекла. Труды совещания по строению стекла, изд. АН СССР, ноябрь, 1955.

## *Глава II*

### **МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ**

Методы изучения процессов кристаллизации стекол могут быть разделены на следующие группы:

1) методы изучения фазовых равновесий стеклообразующих систем;

2) методы исследования кинетики кристаллизации стекол (в том числе и определение кристаллизационной способности).

#### **ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ**

##### **Понятие о фазовых равновесиях**

Технология металлов, керамики, вяжущих веществ, стекла и т. д., строящаяся на строго научной основе, немыслима сейчас без знания диаграмм равновесия соответствующих систем.

Наличие химических соединений, полиморфных превращений, положение эвтектик, переходных точек и полей кристаллизации в значительной степени предопределяет изменения свойств в пределах данной системы.

Считаем необходимым напомнить основные положения учения о фазовых равновесиях и применения его к исследованиям кристаллизации стекол<sup>1, 2, 3</sup>.

Равновесия в гетерогенных системах характеризуются законом равновесия фаз, или, как его обычно называют, правилом фаз, установленным Гиббсом в 1876 г.

##### **Уравнение**

$$C + \Phi = K + n \quad (1)$$

является математическим выражением этого закона в общем виде. Здесь

С — число степеней свободы — определяет собой максимальное число факторов (температуру, давление, концентрацию различных

<sup>1</sup> В. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимиздат, 1956.

<sup>2</sup> Ф. Холл и Г. Инслей, Диаграммы равновесия силикатных систем ВНИТО силикатной промышленности, 1936.

<sup>3</sup> О. К. Ботвикин, Физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1955.

компонентов), которые можно изменять независимо один от другого, в известных пределах, не изменяя этим числа и вида фаз системы;

$\Phi$  — число фаз — однородные части системы, физически различные и механически отделимые;

$K$  — число независимых компонентов — составных частей системы (индивидуальных веществ), наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной термодинамической системы;

$n$  — число внешних факторов, влияющих на положение равновесия в данной системе.

Правило фаз можно сформулировать следующим образом: сумма числа степеней свободы системы и числа фаз ее равна сумме числа независимых компонентов и числа внешних факторов, влияющих на равновесие этой системы.

Если сделать допущение, что из внешних факторов на равновесную термодинамическую систему влияют только температура и давление, т. е.  $n=2$ , то математическое выражение правила фаз примет следующий вид:

$$C + \Phi = K + 2, \quad (2)$$

т. е. в термодинамической системе, на состояние равновесия которой из внешних факторов могут влиять только температура и давление, сумма числа степеней свободы и числа фаз ее равна числу независимых компонентов системы плюс два.

Системы по числу фаз могут быть разделены на однофазные, двухфазные, трехфазные и т. д.; по числу независимых компонентов — на однокомпонентные, двухкомпонентные (двойные), трехкомпонентные (тройные) и т. д.; по числу степеней свободы — на нонвариантные ( $C=0$ ), моновариантные ( $C=1$ ), дивариантные ( $C=2$ ), тривариантные ( $C=3$ ) и т. д.

### Однокомпонентные системы

На фиг. 11 в схематическом виде показана простейшая диаграмма состояния однокомпонентной системы.

Кривая  $OC$  представляет зависимость давления насыщенного пара жидкости от температуры, кривая  $OA$  — зависимость давления насыщенного пара твердого вещества от температуры и кривая  $OB$  — зависимость температур затвердевания жидкости от внешнего давления.

Поля, ограниченные этими кривыми, отвечают агрегатным состояниям вещества — пару, жидкости, кристаллам.

Линии отвечают равновесию между двумя фазами:

$OC$  — жидкость — пар,

$OA$  — твердое вещество — пар,

$OB$  — твердое вещество — жидкость.

Точка  $O$  отвечает одновременному равновесию трех фаз: пар — твердое вещество — жидкость.

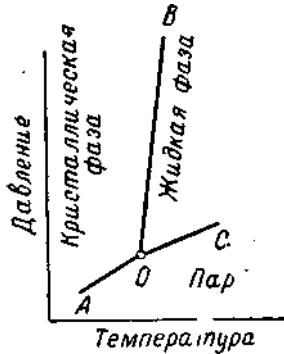
Из правила фаз [уравнение (2)] следует: при  $K=1$

$$C=3-\Phi. \quad (3)$$

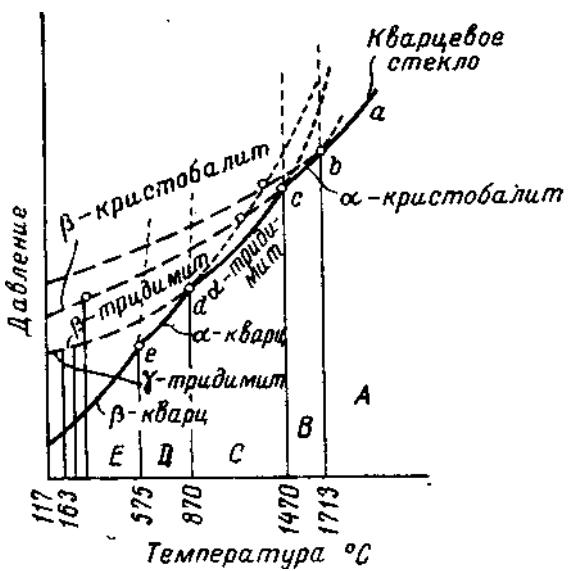
При наличии одной фазы в системе ( $\Phi=1$ ) число степеней свободы  $C=2$  (дивариантные системы), т. е. можно в известных пределах менять температуру и давление, не вызывая при этом изменения числа или вида фаз системы.

При наличии двух фаз в системе ( $\Phi=2$ ) число степеней свободы  $C=1$  (моновариантные системы), т. е. можно произвольно менять только или температуру, или давление. При наличии трех фаз в системе ( $\Phi=3$ ) число степеней свободы  $C=0$  (нонвариантная система), т. е. нельзя произвести изменения температуры или давления без того, чтобы это не привело к исчезновению одной из фаз.

Диаграмму состояния однокомпонентной системы наиболее интересно рассмотреть на примере



Фиг. 11. Диаграмма состояния однокомпонентной системы.



Фиг. 12. Диаграмма состояния системы кремнезема.

кремнезема (фиг. 12), так как он является основой силикатных стекол. Эта диаграмма детально изучена Феннером.

Кремнезем может существовать в виде различных кристаллических модификаций:  $\alpha$  и  $\beta$ -кварца;  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -тридимита;  $\alpha$  и  $\beta$ -кристобалита.

Превращения  $\alpha$ -кварц  $\rightarrow$   $\alpha$ -тридимит  $\rightarrow$   $\alpha$ -кристобалит совершаются в течение длительного времени. Взаимные превращения в пределах соответствующей группы ( $\alpha \rightarrow \beta$ -кварц,  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ -тридимит,  $\alpha \rightarrow \beta$ -кристобалит) происходят быстро.

На диаграмме имеются сплошные и пунктирные кривые. Первые являются кривыми упругости пара стабильных модификаций:  $\alpha$  и  $\beta$ -кварца;  $\alpha$ -тридимита;  $\alpha$ -кристобалита и расплава (кварцевого стекла). Вторые — кривыми упругости пара, метастабильных модификаций,  $\beta$  и  $\gamma$ -тридимита и  $\beta$ -кристобалита.

Поля, обозначенные  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и т. д., являются полями устойчивости соответственно кварцевого стекла,  $\alpha$ -кристобалита,  $\alpha$ -тридимита и т. д.

Вдоль линий  $ab$ ,  $bc$ ,  $cd$  и т. д. в равновесии с паром находятся соответственно расплав, кристобалит, тридимит и т. д.

В точках  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и т. д. в равновесии с паром одновременно находятся по две фазы: в точке  $b$  — расплав и кристобалит, в точке  $c$  — кристобалит и тридимит и т. д.

Следует отметить, что при кристаллизации кварцевого стекла, даже ниже  $1470^{\circ}\text{C}$ , т. е. в области устойчивости тридимита, наблюдается выделение кристаллов кристобалита. Это явление находится в соответствии с правилом ступенчатых превращений Оствальда, согласно которому превращения при кристаллизации неустойчивой системы происходят последовательно, ступенями, т. е. необязательно должна выделяться фаза, устойчивая при данной температуре. Часто бывает, что образование устойчивой в данных условиях фазы происходит через образование неустойчивой метастабильной фазы. Сперва образуется фаза, наиболее близкая по своей устойчивости к той, из которой она кристаллизуется. В связи с очень сильным нарастанием вязкости в системе  $\text{SiO}_2$  при понижении температуры переход метастабильной фазы в стабильную при данных условиях может и не произойти. Поэтому в продуктах кристаллизации кварцевого стекла, не содержащего примесей, обычно обнаруживают кристобалит.

До сих пор в литературе нет единого способа обозначения полиморфных модификаций внутри отдельных групп. В одних источниках  $\alpha$  обозначается низкотемпературная модификация, а  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д. — соответственно более высокотемпературные модификации. В других источниках приходится встречаться с обратным обозначением —  $\alpha$  соответствует самой высокотемпературной модификации, а  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д. — все более и более низкотемпературным. Поэтому как при рассмотрении диаграммы состояния  $\text{SiO}_2$ , так и в дальнейшем изложении будем обозначать  $\alpha$  самую высокотемпературную модификацию, а  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д. — соответственно более низкотемпературные модификации.

### Двухкомпонентные системы

Диаграммы, выражающие зависимость температур начала и конца кристаллизации от состава, называются или диаграммами состояния, или диаграммами плавкости, или диаграммами равновесия.

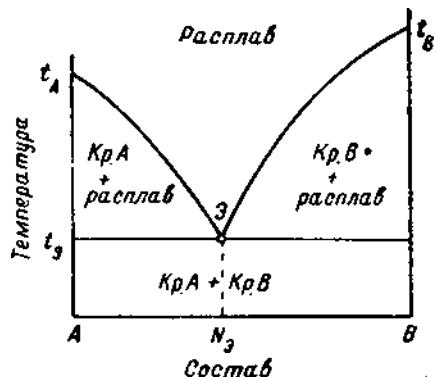
#### Диаграммы состояния в системах с простой эвтектикой

В простейшем случае, когда компоненты  $A$  и  $B$  не образуют между собой ни твердых растворов, ни соединений, диаграмма равновесия двухкомпонентной системы имеет вид, представленный на фиг. 13.

Кривая, отвечающая температурам начала кристаллизации, носит название линии ликвидуса или просто ликвидуса. Эта линия отвечает равновесию между жидкой и твердой фазами. Точка Э пересечения кривых ликвидуса называется эвтектической точкой и соответствует равновесию между тремя фазами — двумя твердыми

ми и одной жидкой; (соответственно принято обозначать:  $t_s$  — эвтектическая температура;  $N_s$  — состав эвтектики).

Линия, отвечающая температурам конца равновесной кристаллизации, называется *линией солидуса* или просто *солидусом*. В рассматриваемой диаграмме линией солидуса является изотерма  $t_s$ . Ниже этой температуры все вещество находится в кристаллическом состоянии.



Фиг. 13. Система двух компонентов, не образующих промежуточных соединений или твердых растворов.

и поэтому в уравнении правила фаз (2) можно сделать упрощение, которое придает этому уравнению следующий вид:

$$C + \Phi = K + 1. \quad (4)$$

Так как  $K = 2$ , то  $C = 3 - \Phi$ . (5)

В этом случае при наличии одной фазы ( $\Phi = 1$ ) система будет дивариантна (поля на диаграмме плавкости; соответствующие расплавам); при наличии двух фаз ( $\Phi = 2$ ) — моновариантной (линии на диаграмме плавкости); при наличии трех фаз ( $\Phi = 3$ ) — нонвариантной (отдельные точки диаграммы плавкости).

### *Системы, компоненты которых образуют соединения*

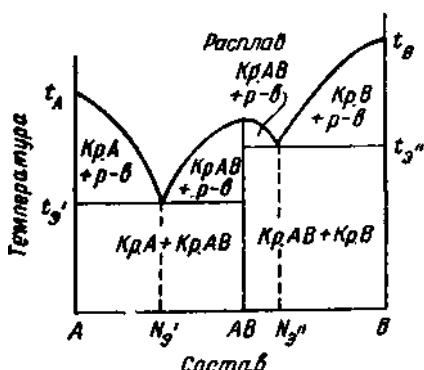
На фиг. 14 показана система, в которой компоненты образуют соединение  $AB$ , плавящееся конгруэнтно (без разложения), т. е. жидкая фаза, получающаяся при плавлении этого вещества, имеет одинаковый состав с твердой фазой.

В этой системе имеется три поля кристаллизации: от  $A$  до  $N'_s$  — поле кристаллизации компонента  $A$ ; от  $N'_s$  до  $N''_s$  — поле кристаллизации соединения  $AB$  и от  $N''_s$  до  $B$  — поле кристаллизации компонента  $B$ .

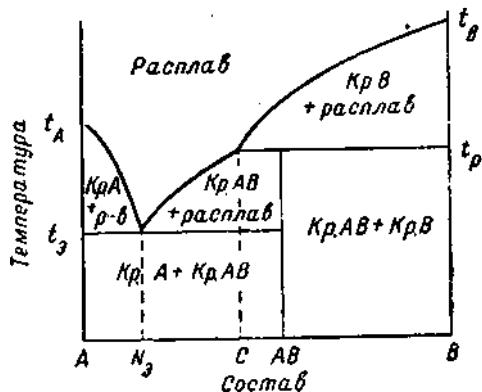
На фиг. 15 показана система, в которой соединение  $AB$  плавится инконгруэнтно, т. е. при температуре  $t_p$  оно разлагается на твердое вещество  $B$  и жидкость состава  $C$ .

В этой системе имеются следующие поля кристаллизации: от  $A$  до  $N_s$  — поле кристаллизации компонента  $A$ , от  $N_s$  до  $C$  — поле

кристаллизации соединения  $AB$  и от  $C$  до  $B$  — компонента  $B$ . Таким образом состав соединения  $AB$ , которое плавится инконгруэнтно, лежит в поле компонента  $B$ .



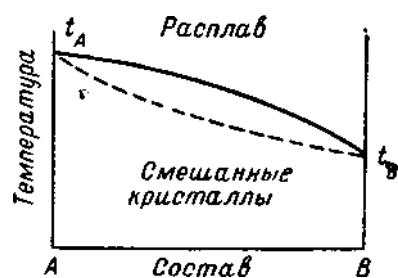
Фиг. 14. Система двух компонентов, образующих соединение, плавящееся конгруэнтно.



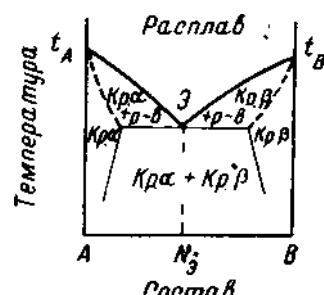
Фиг. 15. Система двух компонентов, образующих соединение, плавящееся инконгруэнтно.

### Системы, компоненты которых образуют смешанные кристаллы (твердые растворы)

Фиг. 16 может служить примером диаграммы с полной взаимной растворимостью компонентов. В этом случае между компонентами  $A$  и  $B$  не образуется эвтектики. Плавные кривые ликвидуса и солидуса соединяют температуры плавления компонентов.



Фиг. 16. Диаграмма с полной взаимной растворимостью компонентов.



Фиг. 17. Система двух компонентов, образующих твердые растворы с ограниченной растворимостью.

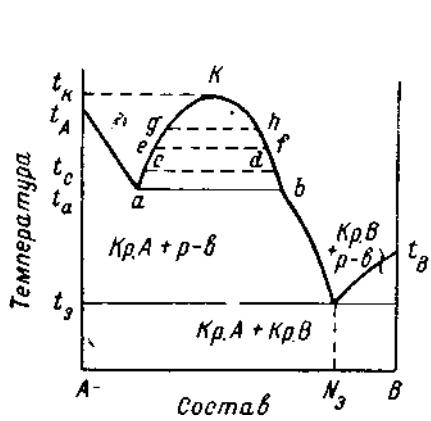
Примером диаграммы состояния системы, в которой компоненты обладают частичной взаимной растворимостью, может служить диаграмма состояния, представленная на фиг. 17.

В этом случае система имеет эвтектику, но в полях кристаллизации компонентов  $A$  и  $B$  есть область твердых растворов одного компонента в другом.

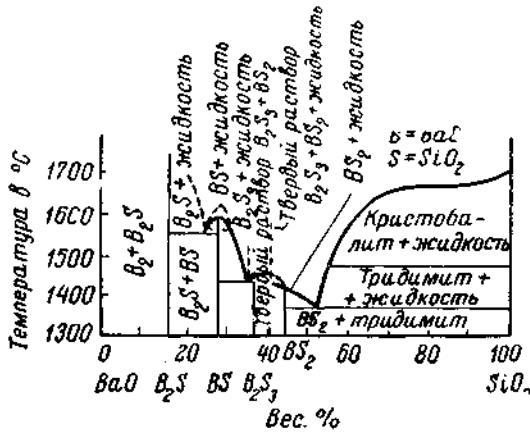
## *Системы, компоненты которых обладают ограниченной растворимостью в жидком состоянии*

На фиг. 18 показана система, в которой наблюдается расслаивание, т. е. имеет место ограниченная растворимость в жидкой фазе. На участке  $aKb$  две жидкие фазы находятся в равновесии между собой.

Составы взаимно несмешивающихся жидкокомпозиций изменяются с температурой. При температуре  $t_a$  состав жидкости представлен точками  $a$  и  $b$ , при температуре  $t_c$  — точками  $c$  и  $d$  и т. д. до  $t_k$ , при которой уже наступает полная смешиваемость и существует одна однородная жидкокомпозиция. Линия  $ab$  отвечает инвариантному состоянию.



Фиг. 18. Система двух компонентов с ограниченной растворимостью в жидкой фазе.



Фиг. 19. Диаграмма состояния системы  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ .

янию системы, так как при температуре  $t_a$  в равновесии находятся одна твердая и две жидкые фазы.

В качестве примера двухкомпонентных систем рассмотрим систему  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ , показанную на фиг. 19, которая была изучена вначале Эскола<sup>1</sup> и позже Грейтом<sup>2</sup>. В ней обнаружены поля кристаллизации кремнезема, дисиликата бария ( $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), дибариевого-трисиликата ( $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ), метасиликата бария ( $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), ортосиликата бария ( $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ).

Дибарий-трисиликат и дисиликат бария образуют серии твердых растворов. Кривая ликвидуса не показывает максимума или минимума.

В области диаграммы с содержанием  $\text{SiO}_2 > 70\%$  наблюдается горизонтальный участок кривой ликвидуса, что указывает на несмешиваемость в жидкой фазе (ликвация).

<sup>1</sup> P. Eskola, Amer. Journ. Sci., 4, 1922, 331.

<sup>2</sup> J. W. Greig, Amer. Journ. Sci., 5, 1927, 1.

Эсcola указывал, что температура плавления ортосиликата бария ( $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) выше, чем у платины. Эта температура была установлена Левиным и Угриник<sup>1</sup> с помощью специального оптического пирометра. Она равна  $1815 \pm 25^\circ\text{C}$ .

### Трехкомпонентные системы

При изучении стекол чаще всего приходится исследовать много-компонентные системы, состоящие из трех и более компонентов.

Наиболее распространен следующий метод изображения тройных систем. В равностороннем треугольнике  $ABC$  (фиг. 20) по стороне  $AC$  откладывается содержание компонента  $A$ , по стороне  $BC$  — содержание компонента  $C$ , по стороне  $AB$  — содержание компонента  $B$ .

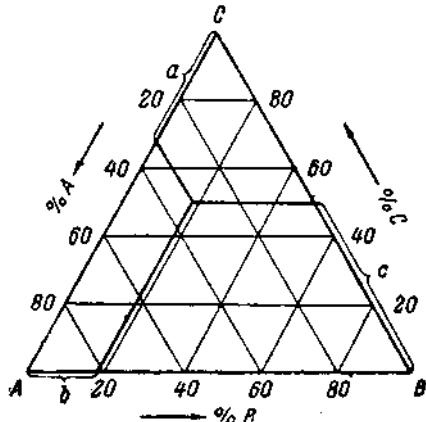
Чтобы найти состав, отвечающий отдельной точке диаграммы, нужно провести через нее линии параллельно каждой из сторон треугольника. Эти линии отсекают на соответствующих сторонах треугольника отрезки, длина которых определяет процентное содержание каждого из компонентов в данном стекле. Температуру откладывают на осях, перпендикулярных плоскости треугольника. Каждая из граней получающейся при этом фигуры представляет диаграмму состояния соответствующей двойной системы, а точки внутреннего объема ее относятся к тройной системе с различным относительным содержанием компонентов.

Значительно удобнее пользоваться проекцией такой диаграммы на ее основание. При этом составы, имеющие одинаковую температуру ликвидуса, соединяются линиями — изотермами.

Боковые стороны равностороннего треугольника представляют собой двойные системы, а внутри этого треугольника располагаются тройные составы.

Так как наиболее легкоплавкими в системах являются эвтектические составы, то температура будет понижаться от вершин треугольника по направлению к двойным эвтектикам и от сторон треугольника внутрь его. На фиг. 21 направление понижения температуры показано стрелками.

Характер диаграмм состояния тройных систем чрезвычайно разнообразен. Простейшим случаем является диаграмма с одной тройной эвтектикой (фиг. 21).



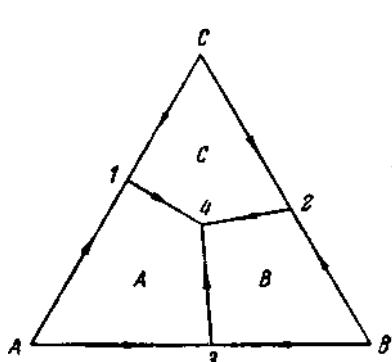
Фиг. 20. Диаграмма составов тройной системы.

<sup>1</sup> M. Lewin a. G. M. Ugrinic, Journ. of Research of the National Bureau of Standards, 1953, v. 51, I.

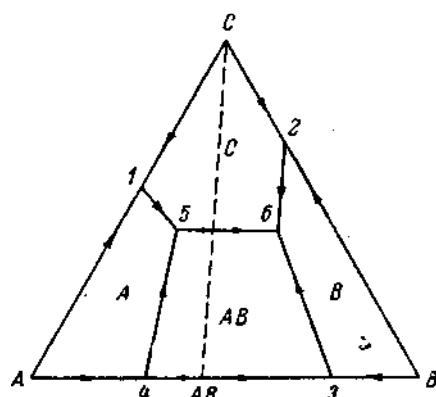
Так как  $K=3$ , то из уравнения  $C+\Phi=K+1$

$$C=4-\Phi. \quad (6)$$

Если в равновесии с расплавом находятся кристаллы только одного компонента, то система двухфазна и дивариантна (поверхность на диаграмме состояния). Если в равновесии с расплавом находятся кристаллы двух компонентов, то система трехфазна и моновариантна (линии пересечения поверхностей). Если в равновесии с расплавом находятся кристаллы всех трех компонентов, то система состоит из четырех фаз и является нонвариантной (точка 4 — тройная эвтектика).



Фиг. 21. Система трех компонентов с одной тройной эвтектикой.



Фиг. 22. Система трех компонентов с образованием двойного соединения, плавящегося без разложения.

Поля  $A$ ,  $B$ ,  $C$  представляют области устойчивости компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  в равновесии с расплавом.

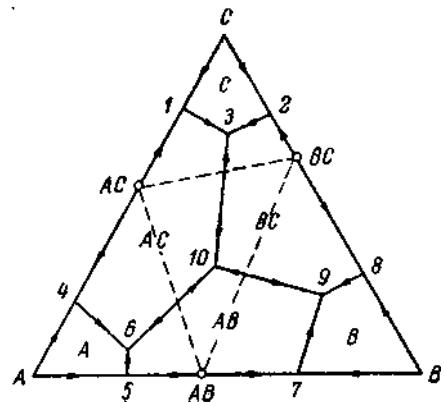
Точки  $1$ ,  $2$ ,  $3$  являются двойными эвтектиками, точка  $4$  — тройной эвтектикой. Линии  $1—4$ ,  $2—4$ ,  $3—4$  являются пограничными; вдоль каждой из этих линий осуществляется равновесие трех фаз: двух твердых и одной жидкой. В точке  $4$  в равновесии с расплавом находятся все три твердые фазы ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ).

На фиг. 22 изображена система с одним двойным соединением  $AB$ , плавящимся конгруэнтно. Линия, соединяющая составы  $C$  и  $AB$  (линия Алькемаде), делит треугольник  $ABC$  на две простые тройные системы, для каждой из которых справедливы рассуждения, относящиеся к системе, изображенной на фиг. 21.

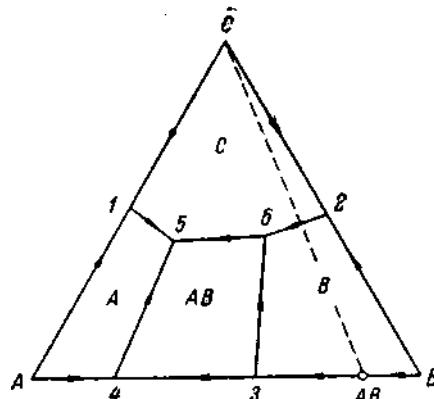
На фиг. 23 представлена диаграмма системы с образованием нескольких двойных соединений.

На фиг. 24 изображена система с двойным соединением  $AB$ , плавящимся с разложением (инконгруэнтно). Состав соединения  $AB$  лежит не в области его устойчивости, а в поле кристаллизации компонента  $B$ .

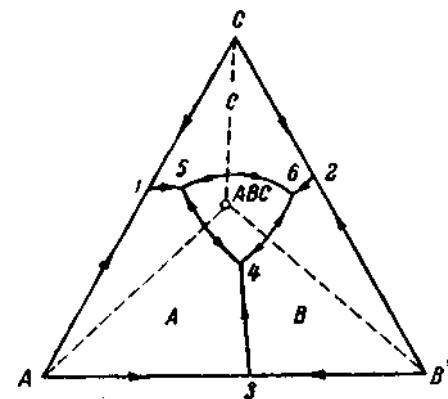
На фиг. 25 показана система с одним тройным соединением  $ABC$ , плавящимся без разложения (конгруэнтно); его состав лежит внутри области, в которой оно является первичной фазой. В этом случае



Фиг. 23. Система трех компонентов с образованием нескольких двойных соединений, плавящаяся без разложения.



Фиг. 24. Система трех компонентов с образованием двойного соединения, плавящегося с разложением.

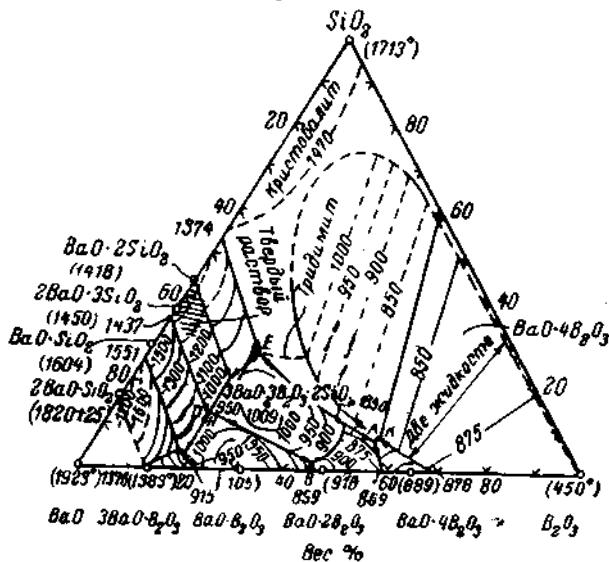


Фиг. 25. Система трех компонентов с образованием тройного соединения, плавящегося без разложения.

линии Алькемаде разделят треугольник на три простые тройные системы, к которым приложимо все сказанное о системе, изображенной на фиг. 21.

Большое значение при изучении оптических стекол имеет система  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , изученная М. Левиным и Г. М. Угриником<sup>1</sup>.

Результаты проведенных исследований представлены диаграммой равновесия этой системы (фиг. 26).



Фиг. 26. Диаграмма равновесия  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

В системе найдено только одно тройное соединение  $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , плавящееся при  $1009^\circ$  и обладающее пологим максимумом, и восемь двойных соединений:  $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ;  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ;  $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ .

Дисиликат бария  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  образует непрерывный ряд твердых растворов с  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

Поля кристаллизации  $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  занимают почти 70% площади диаграммы и существует большая область двух несмешивающихся жидкостей.

#### Четырехкомпонентные системы

Фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах обычно изображают при помощи пространственных графиков в виде правильных тетраэдров. Вершины тетраэдров соответствуют компонентам системы, ребра — шести двойным системам, грани — четырем трехкомпонентным системам.

Различные составы, слагающиеся из четырех компонентов, изображаются точками, расположеннымими внутри тетраэдра. Составы,

<sup>1</sup> M. Lewin u. G. M. Ugrinic, Journ. of Research of the National Bureau of Standards, 1953, v. 51, 1.

имеющие одинаковые температуры ликвидуса, соединяются изотермическими поверхностями. Из уравнения правила фаз (4) при  $K = 4$ ,  $C = 5 - \Phi$ .

Одна твердая фаза находится в равновесии с расплавом — двухфазная система — тривариантная (объемы).

Две твердые фазы в равновесии с расплавом — трехфазная система — дивариантная (поверхности, разграничитывающие смежные объемы).

Три твердые фазы в равновесии с расплавом — четырехфазная система — моновариантная (линии пересечения трех пограничных поверхностей, представляющие собой линии соприкосновения трех объемов первичных фаз).

Четыре кристаллические фазы в равновесии с расплавом — пятифазная система — нюнвариантная (точки, в которых встречаются четыре пятерные линии пересечения пограничных поверхностей).

Четырехкомпонентные системы практически обычно изучают последовательно, исследуя условия равновесной кристаллизации в трехкомпонентных системах, образующих четыре стороны тетраэдра, и затем проводя тем или иным способом отдельные внутренние его сечения<sup>1</sup>. Например:

1. Сечения проводятся по плоскостям, соответствующим постоянному содержанию одного из компонентов.

2. Сечения проводятся по плоскостям, вершинами которых являются определенные двойные или тройные соединения, плавящиеся конгруэнтно, состав которых известен заранее по результатам исследований двойных или тройных систем, являющихся частными системами для изучаемой четырехкомпонентной.

3. Разрезы проводятся через составы с постоянным соотношением между двумя компонентами, т. е. по плоскостям, проходящим через одно и то же ребро тетраэдра.

Еще более сложным является изучение и изображение поликомпонентных систем, содержащих более четырех компонентов.

### Методы исследования фазовых равновесий

Исследования фазовых равновесий осуществляются несколькими методами. Из них наибольший интерес представляют следующие:

- 1) динамический;
- 2) статический;
- 3) фазовый;
- 4) политермический.

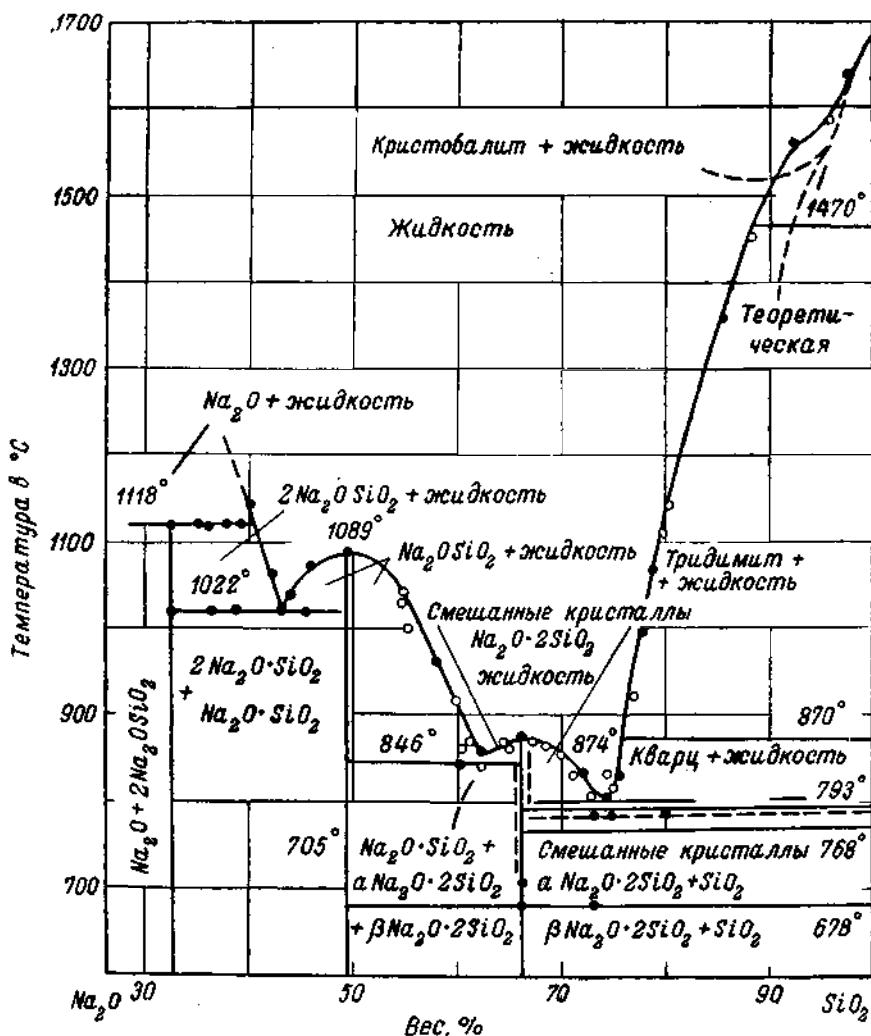
### Динамический метод, или метод кривых нагревания и охлаждения

Этот метод основан на наблюдении за изменением температуры исследуемой системы при ее равномерном охлаждении или нагревании.

<sup>1</sup> К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1956.



Фиг. 27. Кривые нагревания.



Фиг. 28. Диаграмма равновесия системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .

При фазовых превращениях нарушается плавность кривых нагревания или охлаждения, что происходит вследствие выделения или поглощения тепла (фиг. 27).

Для увеличения чувствительности метода применяют дифференциальную термопару. В этом случае измеряется разность между температурой исследуемой системы, в которой при нагревании происходят термические эффекты, и температурой некоторого нагреваемого с такой же скоростью инертного вещества, но в котором не происходит в данном интервале температур никаких термических эффектов.

Примером системы, исследованной по методу кривых охлаждения и нагревания с применением дифференциальной термопары, может служить система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (фиг. 28).

Первыми эту систему исследовали И. В. Гребенщиков и К. А. Кракау<sup>1</sup>, а затем Крачек<sup>2</sup> и Леффлер<sup>3</sup>, причем к настоящему времени подробно изучена часть системы на участке 0—66,7 % мол.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  является частной по отношению к ряду многокомпонентных систем. Особое значение она имеет для стекольной технологии. Так, например, рассматриваемая система является частной по отношению к трехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , которая содержит компоненты, входящие в состав большинства промышленных стекол.

В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  обнаружены одно инконгруэнтно плавящееся соединение —  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  и два силиката  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , плавящиеся конгруэнтно.

Силикат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  дает ограниченные твердые растворы с  $\text{SiO}_2$  и с  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ .

Оба максимума, соответствующие соединениям  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , достаточно размыты, что указывает на значительную диссоциацию этих соединений в расплаве.

Силикат  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  имеет две полиморфные модификации  $\alpha$  и  $\beta$ .

Имеются данные о наличии еще одного силиката  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , плавящегося конгруэнтно при  $1122^\circ$  с областью существования до  $402^\circ$ .

Вдоль линии ликвидуса вправо от эвтектической точки ( $73\% \text{ SiO}_2$ ) из расплава могут выделяться кристобалит, тридимит и кварц.

При использовании динамического метода надежные результаты получаются только в случае легко кристаллизующихся расплавов. Для расплавов, склонных к переохлаждению (что часто наблюдается в силикатных системах), этот метод оказывается неприемлемым.

### Статический метод (метод закалки)

Статический метод позволяет проводить исследования систем, склонных к переохлаждению. Поэтому при изучении фазовых рав-

<sup>1</sup> И. В. Гребенщиков и К. А. Кракау, Труды ГОИ, т. I, вып. 45, 1929.

<sup>2</sup> F. Kraček, Journ. Phys. Chem., 34, 1930, 1583.

<sup>3</sup> Löffler. Diss., Berlin, 1930.

новесий силикатных систем этот метод более распространен, чем динамический. Его преимуществом является также то, что для экспериментов требуются малые количества вещества.

В статическом методе испытуемые препараты в виде осколков возможно более полно закристаллизованного стекла завертывают в платиновую фольгу, подвешивают в специальной закалочной печи и при постоянной температуре выдерживают в течение некоторого времени.

Для наблюдения изменений, которые произошли в образце при температуре выдержки, его очень быстро охлаждают («закаляют»). В пробе «замораживается» то состояние, которое в ней было при температуре выдержки. После закалки в образцах микроскопически или рентгенографически устанавливается наличие или отсутствие кристаллической фазы, а также определяется ее химический состав.

Последовательно изменения время выдерживания образцов и температуру в закалочной печи, достигают равновесия твердой и жидкой фаз и таким образом определяют температуру ликвидуса.

После установления температур ликвидуса и состава кристаллических фаз результаты наносят на соответствующую диаграмму. Диаграмма распадается на отдельные поля, в пределах каждого из которых существует определенный вид фазовых равновесий.

При исследованиях силикатных систем статический метод дает наиболее точные результаты, но является чрезвычайно трудоемким, так как требует большого количества экспериментов при различных температурах и экспозициях.

Примером исследования фазовых равновесий статическим методом может служить изученная Мореем и Боуэном<sup>1</sup> тройная система  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$  в области, ограниченной кремнеземом и метасиликатами  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (фиг. 29).

Как известно, эта система имеет большое значение в стекольной технологии при решении многих вопросов стеклоделия — подборе состава стекол, определения их кристаллизационной способности и т. п.

В своей работе Морей и Боуэн обосновывают выбор метода закалки для исследований этой системы тем, что для большинства составов силикатных систем он является единственным возможным, так как кристаллизация происходит слишком медленно, чтобы допустить применение динамического метода.

В системе  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ — $\text{SiO}_2$  имеются следующие поля кристаллизации:

- 1) поле  $\alpha$ -кристобалита,
- 2) поле  $\alpha$ -тридимита,
- 3) поле  $\alpha$ -кварца,
- 4) поле метасиликата кальция  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в виде  $\alpha$ -модификации (псевдоволластонит),
- 5) поле  $\beta$ -метасиликата кальция,
- 6) поле дисиликата натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,

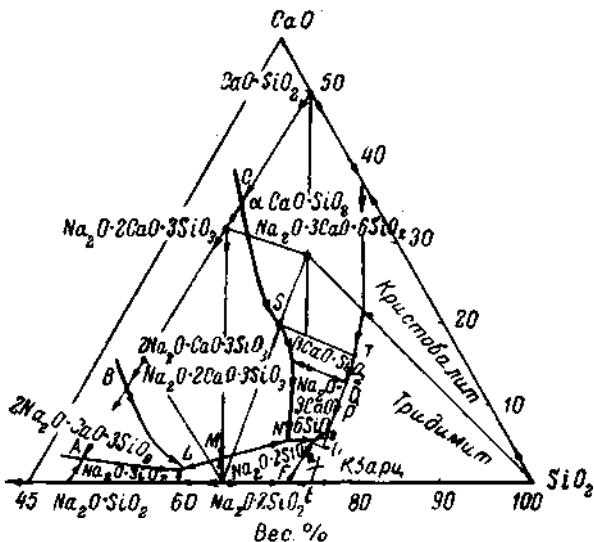
<sup>1</sup> G. Morey, N. Bowen, Journ. Soc. Glass Techn. 9, 1925, 226.

7) поле метасиликата натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  и, кроме того, поля кристаллизации трех тройных соединений:

- 1)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  — девитрита,
- 2)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ,
- 3)  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

Для составов, богатых кремнеземом, прилегающих к системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , наблюдается область расслаивания.

Соединение  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  плавится инконгруэнтно при  $1141^\circ$  с образованием  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  и расплава.



Фиг. 29. Диаграмма равновесия системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ .

Соединение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  имеет самое обширное поле кристаллизации. Пологий максимум этого соединения указывает на то, что оно диссоциировано в жидкой фазе.

Соединение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  (девитрит) является продуктом расстекловывания многих промышленных стекол; однако поле его невелико и расположено далеко от его состава (в поле кристаллизации  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). При  $1045^\circ$  это соединение плавится с разложением (инконгруэнтно), образуя жидкость и волластонит.

Наиболее низкая температура ликвидуса ( $725^\circ$ ) во всей системе соответствует тройной эвтектике, в которой находятся в равновесии с расплавом три кристаллические фазы — дисиликат натрия, девитрит и кварц.

Н. А. Торопов и О. И. Аракелян<sup>1</sup> установили в этой системе наличие еще двух соединений:  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$  и  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

Метод закалки был также применен Левиным и Угриник при исследовании системы  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

<sup>1</sup> Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов, Физико-химические системы силикатной технологии, Промстройиздат, 1954.

## Фазовый метод

Разновидностью статического метода исследования равновесий стеклообразующих систем является фазовый метод, разработанный К. А. Кракау, Е. Я. Мухиным и М. С. Генрихом при изучении диаграммы равновесия системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ <sup>1</sup>.

Он заключается в следующем:

Образцы стекол изучаемой системы кристаллизуют возможно полнее при оптимальной температуре их кристаллизации. При этом добиваются выделения не только первичных кристаллических фаз, но и вторичных и даже третичных. Затем так же, как при статическом методе, закристаллизованные образцы нагреваются в термостатированной печи и подвергаются закалке.

В отличие от обычного статического метода посредством кристаллооптического контроля находят температуру равновесия с расплавом не только первичной кристаллической фазы, но и температуры равновесия вторичной и третичной кристаллических фаз (т. е. определяется наивысшая температура существования данной кристаллической фазы в исследуемом образце). Это дает возможность определить температуры эвтектик, переходных точек и т. п. на образцах стекол системы, составы которых не соответствуют указанным точкам, но лежат близко от них, что значительно ускоряет исследование.

При разработке этого метода авторами было экспериментально установлено правило, имеющее общее значение для стеклообразующих систем: кристаллизация стекла при температуре даже ниже эвтектической (т. е. ниже солидуса) обычно протекает с выделением кристаллических фаз в том же порядке, как и при равновесном охлаждении расплава.

Следовательно, кристаллизуя образец стекла исследуемой системы, можно посредством периодического просмотра его под микроскопом устанавливать весь путь кристаллизации стекла данного состава от первичной фазы до соответствующих эвтектик, что облегчает построение диаграммы равновесия данной системы.

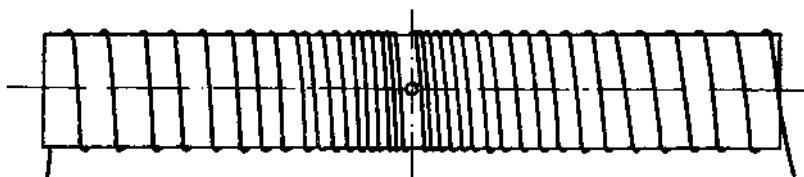
Таким образом, характерными особенностями фазового метода являются микроскопическое наблюдение за порядком выделения фаз при кристаллизации образцов стекол изучаемой системы и последовательное определение температур равновесия всех выделившихся фаз.

Необходимость точной идентификации кристаллических фаз при фазовом методе требует обязательного применения кристаллооптического контроля.

Фазовый метод применим в том случае, когда при кристаллизации стекол может быть выделен ряд кристаллических фаз в количестве, достаточном для кристаллооптических определений. Это практически осуществимо в участках, близких пограничным линиям полей кристаллизации, эвтектикам и переходным точкам. Ввиду того

<sup>1</sup> К. А. Кракау, Е. Я. Мухин, М. С. Генрих, Диаграмма равновесий системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ , ДАН СССР, 16, № 5, 1937.

что стекла этих участков обычно обладают слабой кристаллизационной способностью, необходимо при подготовке образцов для исследования выдерживать их в печи при температуре, наиболее благоприятной для кристаллизации. Определение этой оптимальной температуры осуществлялось по разработанному авторами методу, основанному на принципе «принудительной кристаллизации», предложенном И. Ф. Пономаревым (см. ниже). Метод заключался в следующем. Испытуемое стекло в виде обломков помещалось в платиновую лодочку (длиной 50—70 мм, шириной 5—6 мм и высотой 2 мм) и выдерживалось в электропечи с градиентной обмоткой. Благодаря неравномерной намотке электронагревателя (фиг. 30) в печи создавался некоторый температурный градиент.



Фиг. 30. Схема неравномерной намотки электронагревателя в градиентной печи.

Периодически производилось наблюдение за кристаллизацией стекла, помещенного в лодочку, для определения температуры, при которой начиналась кристаллизация образца. Затем при этой температуре образец исследуемого стекла выдерживался в терmostатированной печи до наиболее полной кристаллизации.

Для наблюдения за развитием процесса кристаллизации образец время от времени вынимался из печи и исследовался под микроскопом. Это давало возможность установить последовательность выделения кристаллических фаз (первичной, вторичной и третичной). Микроскопическое исследование производилось путем изучения кристаллов иммерсионным методом и непосредственно в стекле без его раздробления, так как в нераздробленном стекле легче наблюдать выделение первых кристаллов. Кроме того, этот метод позволяет значительно лучше определить кристаллографическую форму выделяющихся фаз, знак зоны удлинения, характер погасания и пр.

Таким образом, применение того или другого метода для исследования фазовых равновесий стеклообразующих систем в значительной степени зависит от кристаллизационной способности стекол данной системы.

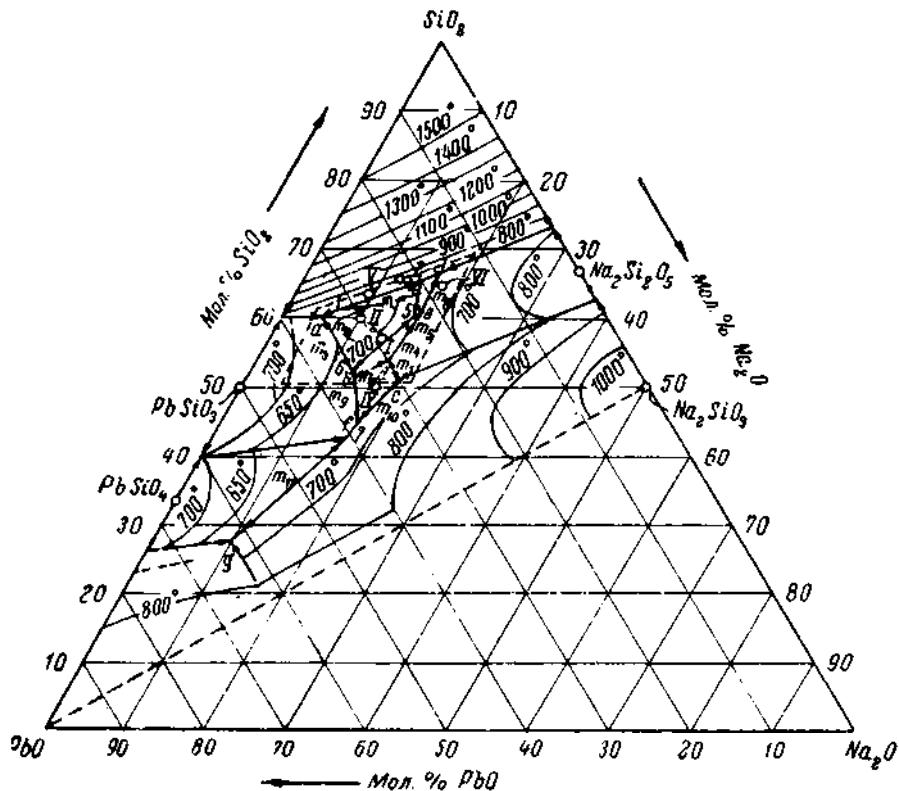
Если кристаллизационная способность велика, то применяется динамический метод; при достаточной устойчивости в стеклообразном состоянии — статический метод; для трудно кристаллизующихся стекол, близких областям совместной кристаллизации фаз, — фазовый метод.

Так как обычно в одной и той же стеклообразующей системе имеются области стекол различной кристаллизационной способности, то необходимо пользоваться совокупностью методов, применяя

тот или другой в зависимости от характера кристаллизации в исследуемой части системы.

Примером использования ряда методов изучения фазовых равновесий является исследованная К. А. Кракау, Е. Я. Мухиным и М. С. Генрихом система  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{PbO}$ — $\text{SiO}_2$ .

Для сильно кристаллизующихся сплавов, содержащих 10—40 мол.%  $\text{SiO}_2$ , 10—100 мол.%  $\text{PbO}$  и 0—40 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  применен



Фиг. 31. Диаграмма равновесия системы  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{PbO}$ — $\text{SiO}_2$ .

динамический метод. Статический метод был использован для изучения стекол, лежащих в полях кристаллизации кремнезема и двойных натриевых силикатов далеко от пограничных линий и от эвтектик. В этой области выделение вторичной и третичной кристаллических фаз и особенно исследование их равновесий весьма затруднены. Остальные области системы изучались фазовым методом.

На фиг. 31 дана диаграмма равновесия исследованной системы, в которой установлено наличие пяти тройных соединений  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 7\text{SiO}_2$  и соединения, состав которого достоверно не определен, но близок к формуле  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 11\text{SiO}_2$ .

В табл. 1, 2 даны кристаллооптические характеристики соединений, обнаруженных в изученной системе.

Соединение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$  существует в виде полиморфных энантиотропных модификаций с температурой превращения 540°.

Поверхность ликвидуса системы разделяется на 12 полей кристаллизации в соответствии с характером выделяющихся первичных фаз и имеет следующую особенность: тройные соединения обладают низкой температурой плавления (не выше 725°) и сильно диссоциируют в расплаве. В связи с этим и температуры поверхности ликвидуса также низки (лежат в пределах 570—750°) для всей центральной части системы. Более высокие температуры ликвидуса встречаются только в пределах полей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  в участках, прилегающих к этим соединениям.

Изучение диаграммы равновесия системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$  дало возможность указать область трудно кристаллизующихся стекол. На диаграмме эта область очерчена пунктиром.

### Политермический метод

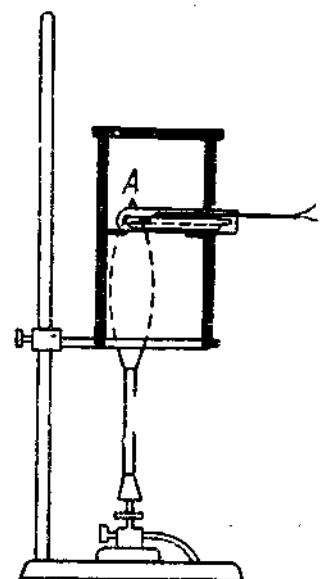
При исследовании физико-химических равновесий систем одним из главных определений, необходимых для построения диаграммы, является определение температуры ликвидуса исследуемых составов.

Для стеклообразующих систем, склонных к переохлаждению, это определение обычно производится статическим методом и является исключительно трудоемким.

Трудность определения температуры ликвидуса тормозит развитие работ по массовому исследованию равновесий поликомпонентных систем, близких по составам к промышленным стеклам, что крайне необходимо для разработки рационального технологического процесса их производства. Поэтому вполне естественным было стремление разработать более быстрые методы определения температур ликвидуса стекол. И. Ф. Пономарев при изучении равновесий системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  применил для этой цели метод, названный им методом принудительной кристаллизации.

Приводим описание этого метода, данное автором в статье «Стеклообразное состояние и расстекловывание»<sup>1</sup>.

«Печь, применяемая для этого метода, изображена на фиг. 32. Делают ее из асбестового картона, который слепляется замазкой из жидкого стекла с глиной. В передней стенке печи имеется отвер-



Фиг. 32. Газовая печь, применяемая для метода «принудительной кристаллизации».

<sup>1</sup> И. Ф. Пономарев, Стеклообразное состояние и расстекловывание, Сб. «Строение стекла», 1933, стр. 67—69.

Таблица I

## Свойства компонентов и двойных

Формула соединения	Состав в молекулярных %			Температура плавления °C	Сингония и осьность кристаллов
	Na <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>		
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	50	—	50	1088	Ромбическая
Эвтектика Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> —Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37,5	—	62,5	850	—
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33,33	—	66,67	874	Ромбическая
Эвтектика Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> —SiO <sub>2</sub>	27	—	73	790	—
Кристобалит	—	—	100	1713	Псевдокубическая
PbO	—	100	—	886	Ромбическая
3PbO·SiO <sub>2</sub>	—	75	25	710	Двусный
2PbO·SiO <sub>2</sub>	—	66,67	33,33	746	,
3PbO·2SiO <sub>2</sub>	—	60	40	700	Одноосный
Эвтектика PbSiO <sub>4</sub> —PbSiO <sub>3</sub>	—	60	40	711	—
PbSiO <sub>3</sub>	—	50	50	765	Ромбическая
Эвтектика PbSiO <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub>	—	40	60	700	—

соединений системы Na<sub>2</sub>O—PbO—SiO<sub>2</sub>

Форма кристаллов	Спайность	Удлинение	Показатель преломления			Угол оптических осей (2v)	Оптический знак
			N <sub>g</sub>	N <sub>m</sub>	N <sub>p</sub>		
Удлиненные призмы	Призматическая	Положительное	1,528	1,520	1,513	Большой	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Призмы	Совершенная по (100)	—	1,508	1,505	1,497	50°	Отрицательный
—	—	—	—	—	—	—	—
Октаэдры, елочки	—	—	—	1,487	1,484	—	Отрицательный
Таблицы	Весьма совершенная в плоскости (100), ясная в плоскости (013) и (010)	—	2,71Li	2,61Li	2,51Li	50°	Положительный
Пластинки плохо образованные	Незаметна	В плоскости пластинки	—	2,43	—	—	—
Столбчатая	Перпендикулярная длине	Положительное	2,23	—	2,20	Малый	—
Пластинки	—	Оптическая ось перпендикулярна плоскости пластинки	—	—	—	—	Отрицательный
Призмы	Ясная в плоскости (010)	Положительное	1,97	—	1,98	77°	Отрицательный

Свойства тройных соединений системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 

Таблица 2

Обозначение	Состав в молекулярных %			Формула	Температура плавления или превращения, °C	Характер плавления	Сингония	Форма кристаллов	Спайность	Удлинение	Погасание	Показатель преломления			Оптический знак
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{SiO}_2$									$N_p$	$N_m$	$N_g$	
1:2:4=I	14,29	28,57	57,14	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 4\text{SiO}_2$	630	Инконгруэнтный	Ромбическая	Иглы и пучки игл	Совершенная, параллельная удлинению	Положительное	Прямое	1,744	?	1,782	
1:3:6=II	10,0	30,0	60,0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$	717	Конгруэнтный	Тетрагональная	Призмы в комбинации с дипирамидой	Отсутствует	Положительное	Прямое	1,704	—	1,707	Положительный
1:3:6=III	10,0	30,0	60,0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$	540	—	Ромбическая	Дипирамида	Заметная	—	—	1,719	?	1,744	
1:2:3=IV	16,67	33,33	50,0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$	615	Конгруэнтный	Моноклинная	—	Совершенная	—	Косое	1,691	?	1,790	
1:3:7=V	9,09	27,27	63,63	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 7\text{SiO}_2$	725	Инконгруэнтный	Гексагональная	Комбинация ромбоэдра с пинакондом, сплющенным по оси z	Заметная по (001)	—	Прямое	1,726	—	1,750	Отрицательный
3:3:11=VI	17,65	17,65	64,70	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 11\text{SiO}_2$	645	—	Моноклинная	Таблички формы ромба	Совершенная, параллельная стороне ромба	—	Косое	1,617	?	1,681	

стие, через которое вставляется пробирка из тугоплавкого стекла, покоящаяся на полочках из асбестового картона. В пробирку вставляется платиновая лодочка, в которую вливают предварительно расплавленное вещество.

Затем один конец платиновой лодочки нагревается газовой горелкой, в этом конце температура будет выше температуры плавления исследуемого вещества, в холодном конце вещество застывает в стекло, в таком состоянии лодочка находится во все время опыта.

Вдоль лодочки устанавливается постоянное падение температур. Таким образом в лодочке сама собой осуществляется та наиболее выгодная для кристаллизации температура, которая с таким трудом отыскивается по методу закалки или иным путем.

Появляются центры кристаллизации и образовавшиеся затем ядра растут по направлению к обоим концам лодочки с находящимся в ней веществом. На холодной стороне рост кристаллов прекращается там, где с понижением температуры скорость кристаллизации быстро падает, и становится совершенно незаметной. По направлению к горячему концу лодочки кристаллы растут в этой вязкой сиропообразной жидкости до тех пор, пока не достигнут области с температурой, соответствующей равновесию между кристаллами и сплавом, затем резко образовавшаяся граница между закристаллизованной частью и жидкостью не передвигается более. Можно сократить время достижения этой границы. Для этого передвигаем газовую горелку ближе к кристаллам, или вдвигаем вглубь платиновую лодочку с веществом. Часть образовавшихся кристаллов плавится и через короткое время — достаточно 15 мин. — граница равновесия между жидкой и кристаллической фазами снова устанавливается. Спускаем спай термоэлемента в жидкость на границе кристаллов и измеряем температуру, которая, как температура равновесия между жидкой и кристаллической фазами, и будет температурой плавления кристаллов, образовавшихся из нашего вещества».

В этой же статье автор показывает пригодность метода принудительной кристаллизации для определения температуры плавления некоторых солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и др.). Результаты определений являются близкими тем, которые были получены другими авторами динамическим методом, т. е. методом кривых охлаждения и нагревания.

Следует отметить, что равновесие между кристаллической и жидкой фазами для указанных солей вследствие их большой кристаллизационной способности достигается достаточно быстро. Однако примененная автором примитивная газовая печь, конечно, не могла обеспечить постоянства температурного градиента при продолжительном эксперименте, необходимом для достижения равновесия в силикатных системах, и поэтому не обеспечивала точности и другим требованиям, предъявляемым при определении температур ликвидуса стекол этих систем.

В дальнейшем при развитии работ по исследованию кристаллизации стекол градиентные печи были значительно усовершенствованы. Вместо газовой печи были применены электрические, в которых

стабилизация температурного градиента осуществлялась с нужной степенью точности при помощи автоматического терморегулятора.

Усовершенствование градиентных печей сделало возможным применение принципа принудительной кристаллизации к определению температуры ликвидуса даже трудно кристаллизующихся стекол, требующих длительного времени выдержки в печи для достижения равновесия между фазами.

В связи с необходимостью быстрого определения температуры ликвидуса ряда производственных стекол, относящихся к трудно кристаллизующимся системам, для получения большей точности определений, авторы существенно изменили метод принудительной кристаллизации в части техники выполнения эксперимента. В отличие от ранее описанного метода, будем называть его полтермическим методом определения фазовых равновесий.

При определении температуры ликвидуса полтермическим методом вначале устанавливается температура оптимальной кристаллизации исследуемого стекла. С этой целью стекло отливается в лодочку из платиновой жести и выдерживается в градиентной печи так же, как это делается при фазовом методе изучения равновесий. Затем лодочка со стеклом переносится в терmostатированную при этой температуре безградиентную печь, где выдерживается до возможно более полной кристаллизации стекла. После этого лодочка с закристаллизованным стеклом снова помещается в градиентную печь. Здесь она находится в течение времени, необходимого для установления равновесия между первичной кристаллической фазой и расплавом (т. е. когда граница: первичная кристаллическая фаза — стекло перестанет перемещаться вдоль лодочки). Затем лодочка вынимается из печи и быстро охлаждается («закаляется») в струе холодного воздуха или в ванночке с четыреххлористым углеродом. Следует обращать особое внимание на горизонтальное положение лодочки как в печи, так и в процессе ее вынимания и закалки. Это необходимо для предотвращения перетекания стекла вдоль лодочки, которое может сместить истинное положение границы между стеклом и первичной кристаллической фазой. После закалки исследуемый образец извлекается из лодочки и просматривается под поляризационным микроскопом с той стороны, которая была обращена ко дну лодочки, так как верхняя, т. е. открытая поверхность образца, может иметь измененный состав вследствие селективной летучести компонентов стекла.

При микроскопическом просмотре образца устанавливается положение границы: первичная кристаллическая фаза — стекло. Зная распределение температуры в градиентной печи во время эксперимента, можно установить, какой температуре соответствует эта граница и таким образом определить температуру ликвидуса стекла.

При кристаллизации стекол, близких по составам к эвтектическим линиям, эвтектикам, переходным точкам и т. п., в исследуемом образце выделяется ряд кристаллических фаз (первичная, вторичная, третичная и т. д.). В этом случае полтермический метод позволяет

устанавливать не только температуру ликвидуса, т. е. температуру равновесия первичной кристаллической фазы с расплавом, но также, (на этом же образце) температуры равновесия последующих фаз, выделяющихся при кристаллизации данного стекла. Они будут соответствовать верхним температурным границам существования каждой из этих фаз в исследуемом образце, что может быть легко установлено при просмотре под микроскопом. В этом случае полигормический метод имеет много общего с фазовым методом.

Полигормический фазовый метод был применен нами для быстрого определения температур равновесий некоторых промышленных стекол, а также для ориентировочного изучения диаграмм равновесия ряда систем.

Этот метод позволяет, правда с меньшей точностью, чем статический или фазовый, но значительно быстрее, определять температуры равновесия фаз, полиморфных превращений, эвтектик, переходных точек и т. д. Он может быть рекомендован для «технического» исследования систем, так как обычно для технологических целей не требуется большей точности определения температур равновесия в системе, чем та точность, которую можно обеспечить при проведении производственного процесса.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ<sup>1,2,3</sup>

Изучение одних фазовых равновесий не является еще достаточным для прогноза возможности кристаллизации стекол в производственных условиях. Расстекловывание обычно протекает неравновесно со значительным переохлаждением и, кроме того, из расплава могут выделяться кристаллические фазы, которые при данной температуре и концентрации не являются устойчивыми. Поэтому для суждения о возможности кристаллизации стекол в производственных условиях необходимо, помимо знания фазовых равновесий, учитывать и скорость кристаллизации, т. е. ее кинетику.

Исследование кинетики процессов кристаллизации стекол были посвящены работы Таммана, Щиммера и Дитцеля, Зака и Иоффе и др.

Тамман рассматривал процесс кристаллизации как сложный процесс, состоящий из двух более или менее самостоятельных явлений:

- 1) образования кристаллических центров;
- 2) роста кристаллов из образовавшихся центров.

Соответственно этому способность стекла к кристаллизации определяется двумя моментами: числом центров кристаллизации, образующихся в единицу времени в единице объема (так называемая самопроизвольная кристаллизация), и линейной скоростью роста кристаллов в определенном направлении.

<sup>1</sup> Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.

<sup>2</sup> А. П. Зак и С. И. Иоффе, Кристаллизация промышленных стекол, Гиз-легпром, 1937.

<sup>3</sup> Е. Zschimmeг и A. Dietzel, Sprechsaal, Bd. 60, № 7, 8, 9, 10, 11, 12.

Число центров кристаллизации  $K_v$  (по Тамману «способность к самопроизвольной кристаллизации») является функцией температуры (фиг. 33). По мере переохлаждения число центров растет, достигает некоторого максимального значения и при дальнейшем снижении температуры падает до нуля.

Тамман исследование проводил на легкоплавких органических стеклах, что позволило ему применить следующий метод.

Для подсчета образовавшихся центров кристаллизации в запаянной тонкой стеклянной трубочке расплавлялось небольшое количество исследуемого вещества, после чего оно выдерживалось сначала при температуре, для которой требовалось определить число центров, а затем при температуре, которая обеспечивала условия

быстрого роста уже образовавшихся центров, что в дальнейшем позволяло подсчитать их под микроскопом.

Число кристаллических центров  $K_v$  зависит от:

- 1) величины переохлаждения;
- 2) времени нагревания расплава перед переохлаждением;<sup>1</sup>
- 3) присутствия посторонних веществ.

Во всех случаях температура максимума остается почти неизменной.

Линейная скорость роста кристаллов  $K_g$ , также являясь функцией температуры, увеличивается по мере переохлаждения жидкости, проходит через максимум и снова падает до нуля (фиг. 33).

Фиг. 33. Изменение числа центров кристаллизации и линейной скорости роста кристаллов в процессе переохлаждения.

При экспериментальном определении линейной скорости роста  $K_g$  к поверхности переохлажденной жидкости, заключенной в стеклянную трубку, прикасаются концом стеклянной нити. Предварительно на этот конец нити наносится ничтожное количество кристаллического вещества. Таким образом в жидкость вносится затравка, дающая начало кристаллизации, и с поверхности внутрь жидкости начинают расти кристаллические нити. Затем через определенные промежутки времени наблюдают за положением границы между закристаллизованной и жидкой фазами и по скорости передвижения этой границы определяют линейную скорость роста кристаллов.

Линейная скорость роста кристаллов  $K_g$  зависит от:

- 1) величины переохлаждения;
- 2) тепловых конвекционных потоков;
- 3) наличия примесей посторонних веществ.

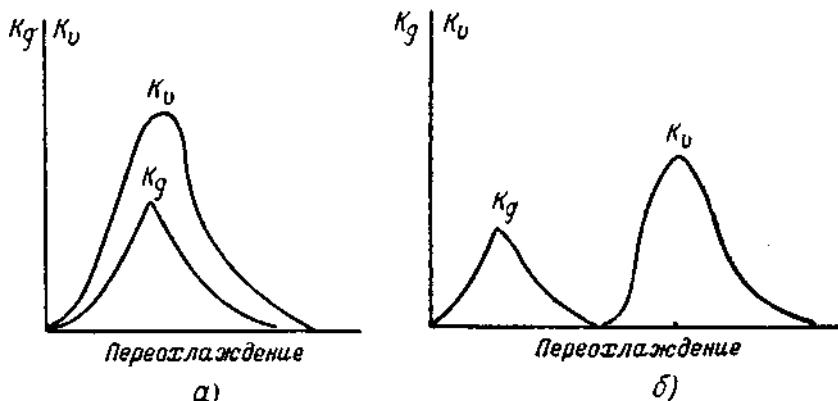
Склонность данного вещества к кристаллизации определяется взаимным расположением кривой образования центров и кривой скорости роста кристаллов относительно друг друга (фиг. 34).

<sup>1</sup> В случае нагревания образуется большее число кристаллических центров, чем при охлаждении.

На основании результатов работ Таммана можно сделать следующие выводы.

Если максимумы  $K_v$  и  $K_g$  совпадают (фиг. 34, а), то получить данное вещество в стеклообразном состоянии практически невозможно. Оно будет кристаллизоваться при любой скорости переохлаждения. Если максимумы  $K_v$  и  $K_g$  лежат на значительном расстоянии один от другого (фиг. 34, б), то вещество склонно к переохлаждению, так как максимум скорости роста кристаллов будет пройден раньше, чем начнут образовываться центры кристаллизации.

Слабым местом теории Таммана является допущение возможности так называемой самопроизвольной кристаллизации, при которой



Фиг. 34. Различные случаи взаимного расположения кривых образования центров и скорости роста кристаллов.

появление кристаллического центра обязано только случайному столкновению всех молекул, необходимых для его образования. Это предположение не является экспериментально доказанным. Для кристаллизации необходима предварительная фиксация образующихся центров, которая, как показывает опыт, возможна на границе раздела фаз.

Цшиммер указал, что из двух факторов — скорости образования кристаллических центров и линейной скорости роста кристаллов реальное значение для практики имеет только скорость роста, получившая название «кристаллизационной способности», и определяемая не только величиной максимальной скорости роста, но и шириной температурного интервала кристаллизации стекла.

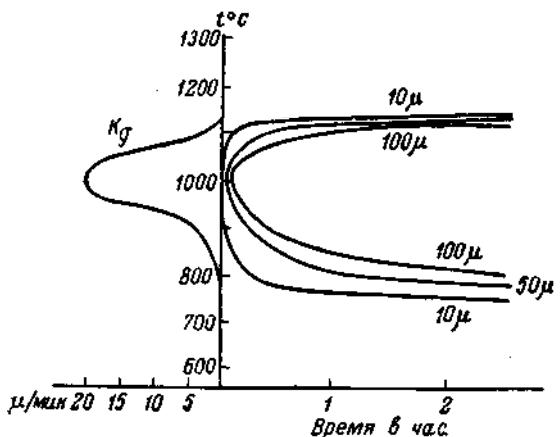
В работе Цшиммера и Дитцеля исследовалась зависимость скорости кристаллизации от температуры. Отдельные пробы стекла выдерживались различное время при определенных температурах, затем быстро охлаждались, и из них изготавливались щлифы, в которых измерялась длина кристаллов. Скорость кристаллизации определялась как отношение максимальной длины кристалла ко времени опыта. По полученным данным определялась зависимость длины кристаллов от температуры и времени. На фиг. 35 показано графическое изображение этих зависимостей.

Цшиммер и Дитцель установили зависимость между размером кристалла и временем кристаллизации стекла. Для этого они измеряли кристаллы, имеющие максимальную длину. Так как длина кристалла зависит от целого ряда факторов, образование в каждой пробе кристаллов максимальной длины подчинено закону вероятности и потому правильная величина может быть определена только статистически.

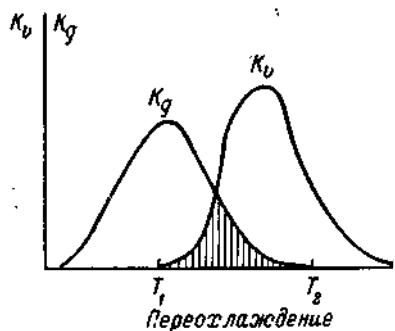
Итак, к недостаткам исследований Цшиммера и Дитцеля нужно отнести следующее:

1. Малое число опытов для изучения процессов, подчиненных законам теории вероятности.

2. Изучение только скорости роста без учета чис-



Фиг. 35. Скорость кристаллизации по Цшиммеру и Дитцелю.



Фиг. 36.

ла центров кристаллизации, в то время как способность стекол к кристаллизации определяется как тем, так и другим фактором. Как уже указывалось, даже при высоком значении максимальной скорости роста кристаллов ( $K_g$ ), кристаллизация вообще может не наступить, если при этой температуре скорость образования центров равна нулю. При переохлаждении расплава кристаллизация практически возможна только в случае наложения кривых  $K_g$  и  $K_v$  (фиг. 36) и только в области температур от  $T_1$  до  $T_2$ , т. е. в области, где наблюдается образование центров кристаллизации ( $K_v$ ) при условии определенного значения скорости роста кристаллов ( $K_g$ ).

3. Измерение кристалла только в одном направлении, так как очень часто случаи одновременного присутствия длинных и чрезвычайно тонких, а также коротких, но в то же время толстых кристаллов. Объем вторых кристаллов может быть значительно больше первых.

Для изучения кинетики кристаллизации путем непосредственного наблюдения образования и роста кристаллов ряд исследователей применил высокотемпературные микроскопы.

Впервые высокотемпературный микроскоп использовал в своей работе Доелтер<sup>1</sup>. Его установка состояла из поляризационного микроскопа, на предметном столике которого помещалась небольшая платиновая печь. Верхняя часть микроскопа охлаждалась с помощью водяной камеры, окружавшей переднюю линзу объектива. Объектив состоял из несклеенной системы линз, что давало возможность опускать его до самого края печи.

Несколько позже Р. Наккен<sup>2</sup> значительно усовершенствовал термомикроскоп. Он расположил платиновую печь, тубус микроскопа и осветительный аппарат горизонтально. Так как исследования проводились до высоких температур, применялся сильный источник света для возможности просвечивания препаратов, несмотря на их собственное излучение.

Дальнейшее усовершенствование термомикроскопа было проведено К. Энделем<sup>3</sup>. Высокотемпературные микроскопы использованы в работах В. Шумовой-Делеано и Е. Диттлера<sup>4</sup>, Ф. Иенчша<sup>5</sup>, Ф. М. Егера<sup>6</sup>, Ф. Е. Райта<sup>7</sup> и др.

Милне<sup>8</sup> также проводил исследования процессов кристаллизации непосредственно в печи.

Его установка (фиг. 37) состоит из микроскопа с маленькой электрической печкой, помещенной на алюминиевой подставке. Нагреватель печи платинородиевый (20% родия). Обмотка сделана так, что горячая зона находится, по возможности, ближе к верху печи. Водяное охлаждение помещено на верхней части печи и служит для предохранения микроскопа от нагревания. Для этой же цели предназначена и тонкая пластинка кварцевого стекла. В дне печи оставлено отверстие диаметром 2 мм и два маленьких отверстия, через которые выведены концы термопары. Термопара вблизи горячего слоя согнута в форме кольца с диаметром ~ 2 мм. Это кольцо поддерживает кусочек платиновой фольги толщиной 0,1 мм и диаметром 4 мм. В центре фольги просверлено отверстие диаметром 1 мм, над которым помещается образец стекла. Измерения растущих в образце кристаллов производятся с помощью окулярного микрометра или путем получения через определенные промежутки времени серии микрофотографий с последующим измерением длины сфотографированных кристаллов.

Применение высокотемпературного микроскопа позволило автору наблюдать как процессы образования и роста кристаллов, так и процессы их растворения.

Однако перечисленные методы не дают возможности наблюдения за процессами кристаллизации стекол при низких вязкостях (при

<sup>1</sup> C. Doelter, Physikal-Chem. Mineral. Leipzig, 1905.

<sup>2</sup> R. Nacken, Centr.-Bl. f. Mineral., 1913, p. 328.

<sup>3</sup> K. Endell, Ztschr. f. Kryst. 56, 191—193, 1923.

<sup>4</sup> V. Schumoff-Deleano и E. Dittler, Zentralblat f. Mineral., 753, 1911.

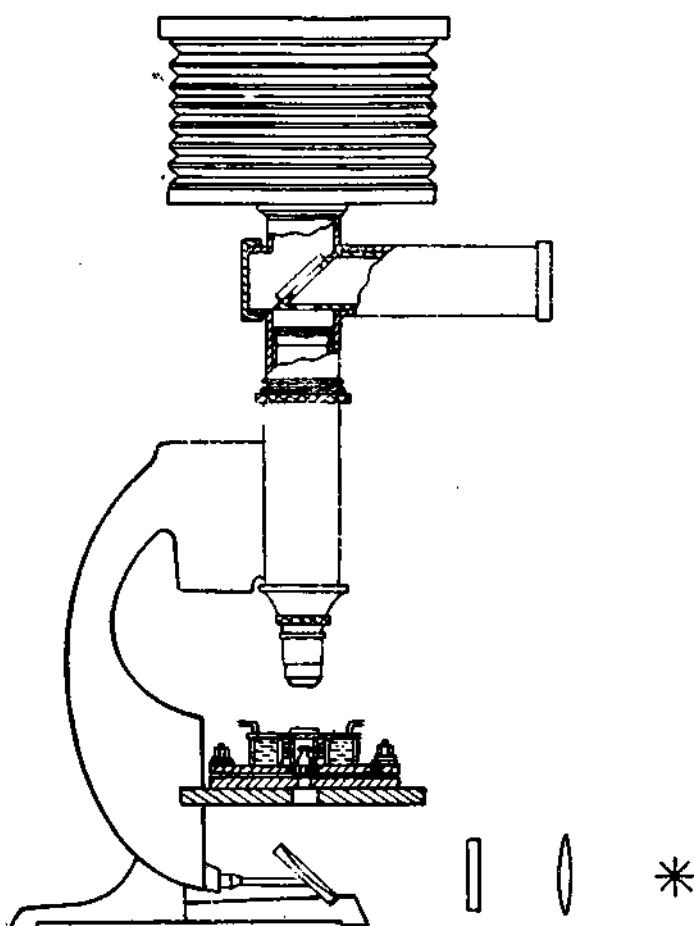
<sup>5</sup> F. Jentzsch, Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 27, 259—264, 1910.

<sup>6</sup> F. M. Jaeger, Anleitg. z. Ausföhrg. exakt. Messungen. Groningen, 1913.

<sup>7</sup> F. E. Wright. Journ. Wash. Acad. Sci., 3, 232, 1913.

<sup>8</sup> A. Y. Milne, Journ. of the Society of Glass Technology, XXXIV, 1952, 10.

сравнительно высоких температурах), так как стекло при этом будет вытекать через малейшие отверстия. На практике часто большой интерес представляет именно высокотемпературная кристаллизация стекол, когда вязкость исчисляется единицами и десятками паз.



Фиг. 37. Высокотемпературный микроскоп Милне.

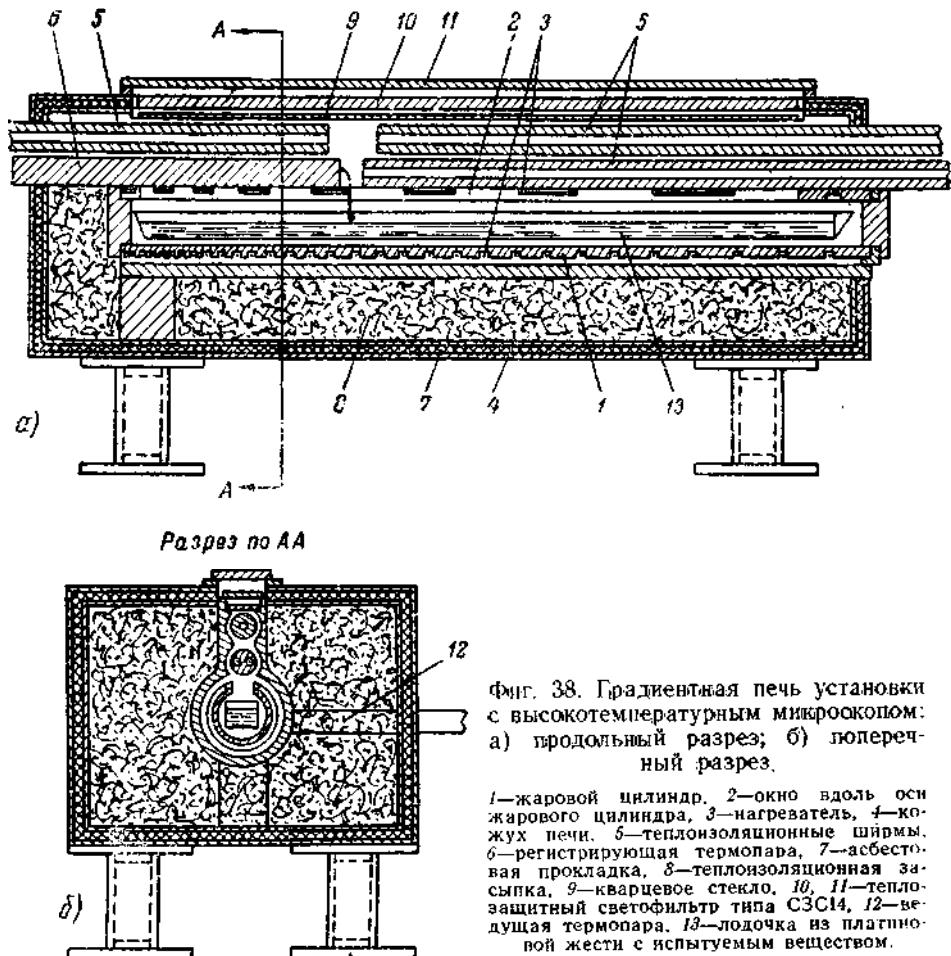
Авторами настоящей работы предлагается установка с высокотемпературным микроскопом, предназначенная для наблюдений в отраженном свете.

Эта установка состоит из трубчатой горизонтальной градиентной печи с нагревателем из сплава Х-25-Ю-5 или платины, позволяющей получать температуру 1100—1300° С (фиг. 38). Постоянный температурный градиент в печи поддерживается с помощью электронного регулятора, который связан с термопарой, помещенной в зону максимальной температуры. Измерения температуры производятся с помощью термопары, имеющей возможность плавного перемещения вдоль оси жаровой трубы. Через окно, проходящее почти по

всей длине жарового цилиндра печи, можно наблюдать процесс кристаллизации.

Исследования производятся в платиновой лодочке при наблюдении в отраженном свете с помощью специальной микроскопической установки.

Первая модель этой установки показана на фиг. 39.



Фиг. 38. Градиентная печь установки с высокотемпературным микроскопом:  
а) продольный разрез; б) поперечный разрез.

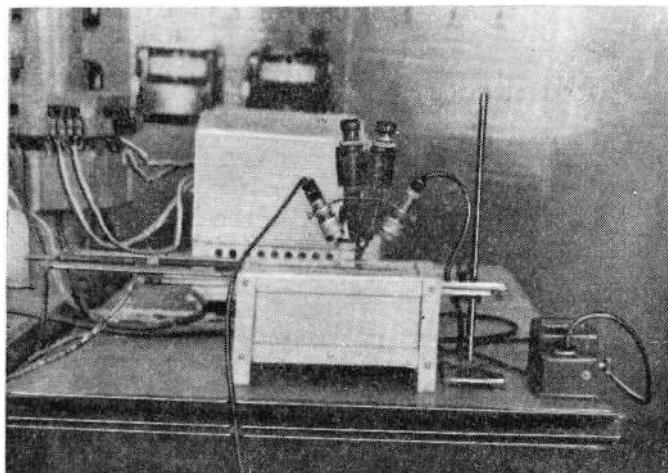
1—жаровой цилиндр, 2—окно вдоль оси жарового цилиндра, 3—нагреватель, 4—корпус печи, 5—теплонизоляционные шайбы, 6—регистрирующая термопара, 7—асбестовая прокладка, 8—теплоизоляционная засыпка, 9—кварцевое стекло, 10, 11—теплозащитный светофильтр типа СЭС14, 12—лодочка из платиновой жести с испытуемым веществом.

В установке микроскопическое устройство представлено бинокулярной лупой, объективы которой имеют значительное фокусное расстояние.

Испытание установки показало, что она позволяет не только изучать процессы кристаллизации, но также может быть использована и для других работ, требующих микроскопических наблюдений в процессе испытаний при высоких температурах.

На данной установке удалось наблюдать характер кристаллизации и рост кристаллов в некоторых оптических стеклах типа тяжелых кронов и баритовых флинтов. Кроме того, с помощью этой установки оказалось возможным устанавливать температурные границы

между расплавом и кристаллами для веществ с очень высокой кристаллизационной способностью, т. е. в тех случаях, когда для такого определения не мог быть применен метод закалки.



Фиг. 39. Установка для микроскопических наблюдений процессов кристаллизации при высоких температурах.

### Методы исследования кристаллизационной способности стекол

Если изучение кинетики кристаллизации стекол имеет большое значение для решения теоретических вопросов, связанных с возникновением кристаллов и их ростом, то для практических целей борьбы с расстекловыванием в условиях производства часто бывает достаточно определить кристаллизационную способность стекла, т. е. температурную область его кристаллизации и интенсивность (степень) последней при различных температурах.

Для определения кристаллизационной способности стекол в настоящее время применяют следующие методы:

1. Метод закалки.
2. Метод массовой кристаллизации.
3. Политермический метод.

Метод закалки<sup>1</sup> заключается в том, что небольшой осколок стекла, помещенный в платиновую фольгу, выдерживается некоторое время в терmostатированной печи, и после закалки исследуемого образца измеряется максимальная длина образовавшихся в нем кристаллов.

Это наиболее точный метод, так как образец находится при строго фиксированной температуре. Но он в то же время является и очень трудоемким, потому что при определении кристаллизационной способности требуется для каждого стекла произвести большое количе-

<sup>1</sup> А. П. Зак, С. И. Иоффе, Кристаллизация промышленных стекол, Гизэгпром, 1937.

ство экспериментов, различных не только по экспозициям, но и по температурам. А так как определение кристаллизационной способности стекол не требует такой точности, как исследование диаграмм равновесия и кинетики кристаллизации, значительная трудоемкость описанного метода большей частью не оправдывается.

Метод массовой кристаллизации И. И. Китайгородского<sup>1</sup> заключается в одновременном выдерживании в терmostатированной печи большого количества осколков различных стекол с последующим изучением их кристаллизации.

Китайгородский<sup>2</sup> при изучении влияния  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  на кристаллизацию стекла пользовался тигельным способом, при котором образцы различных стекол одновременно подвергались кристаллизации в маленьких тиглях емкостью 2—3 см<sup>3</sup>. 20—25 таких тиглей заполнялись кусочками стекла и помещались одновременно в печь. Исследуемые стекла предварительно нагревались до 1200°, после чего выдерживались при различных температурах (от 600 до 1200°) в продолжение 3, 6, 9 и 12 час. По окончании кристаллизации стекла извлекались из печи, быстро охлаждались на воздухе и затем исследовалась их кристаллизация.

Позже этот метод был изменен следующим образом: пробы испытуемого стекла весом 0,1—0,15 г в виде отдельных кусочков помещаются в лунки диаметром 4—5 мм при глубине 0,5 мм, сделанные в специальных оgneупорных дисках диаметром 80 мм из корундовой или фарфоровой массы. На одном таком диске (кристаллизаторе) может поместиться до 100 различных образцов стекла. Оgneупорный диск с испытуемыми стеклами помещается в печь муфельного типа, где стекла выдерживаются при определенной температуре в течение различных промежутков времени. Ряд экспериментов при различных температурах дает картину кристаллизационной способности исследуемых стекол.

Исследование кристаллизационной способности стекол этим методом целесообразно только при наличии большого количества стекол, кристаллизационную способность которых нужно определить.

Полтермический метод заключается в выдерживании исследуемого образца стекла в печи при постоянном температурном градиенте, последующей закалке образца, определении степени кристаллизации и изучении выделяющихся кристаллических фаз.

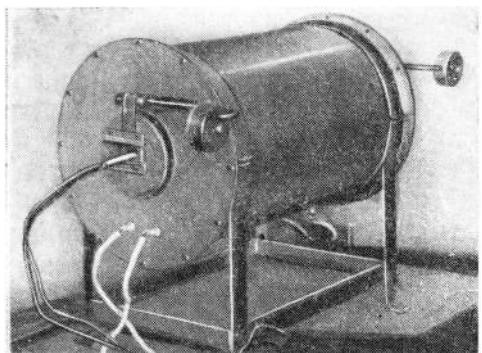
При полтермическом методе для определения кристаллизационной способности стекла требуется провести ряд экспериментов, различных только по экспозициям. Этот метод является наиболее быстрым, так как каждый эксперимент дает полную картину кристаллизации стекла в большом диапазоне температур. Он применим как для исследований кристаллизационной способности отдельных стекол, так и при массовых определениях.

<sup>1</sup> И. И. Китайгородский и Т. Н. Кешишян, «Журнал прикладной химии», 1939, XII, № 9.

<sup>2</sup> И. И. Китайгородский, Труды Института народного хозяйства им. Г. В. Плеханова, 1928.

Политермический метод нашел широкое применение для изучения кристаллизационной способности стекол.

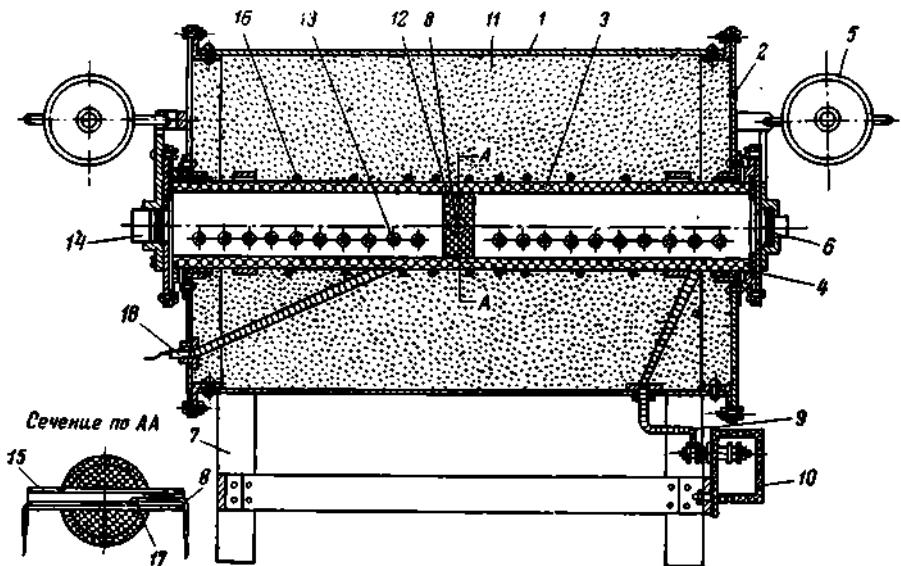
При разработке политермического метода определения кристаллизационной способности стекол К. Г. Куманин и Е. Я. Мухин использовали градиентные печи, несколько модернизировав их для большей стабильности температурного градиента и удобства экспериментирования<sup>1</sup>. На фиг. 40, 41 приведены общий вид и разрез современной градиентной печи.



Фиг. 40. Общий вид градиентной печи.

Определение обычно производилось в керамической лодочки, в градиентной печи с никромовым нагревате-

лем. При политермическом методе стекло, подлежащее исследованию, в виде штабика или осколков помещалось в лодочку в градиентную печь, где выдерживалось в течение 3, 6, 24 час.



Фиг. 41. Разрез градиентной печи.

1—коужук, 2—крышка, 3—жаровой цилиндр, 4—ширма, 5—противовес, 6—очко, 7—носки печи, 8—термопара, 9—отвод, 10—коробка контактов, 11—асбестовая пушонка, 12—керамическая перегородка, 13—опорные трубы, 14—шторка, 15—фарфоровая трубка, 16—электроагреватель, 17—спай термопары, 18—весь термопары.

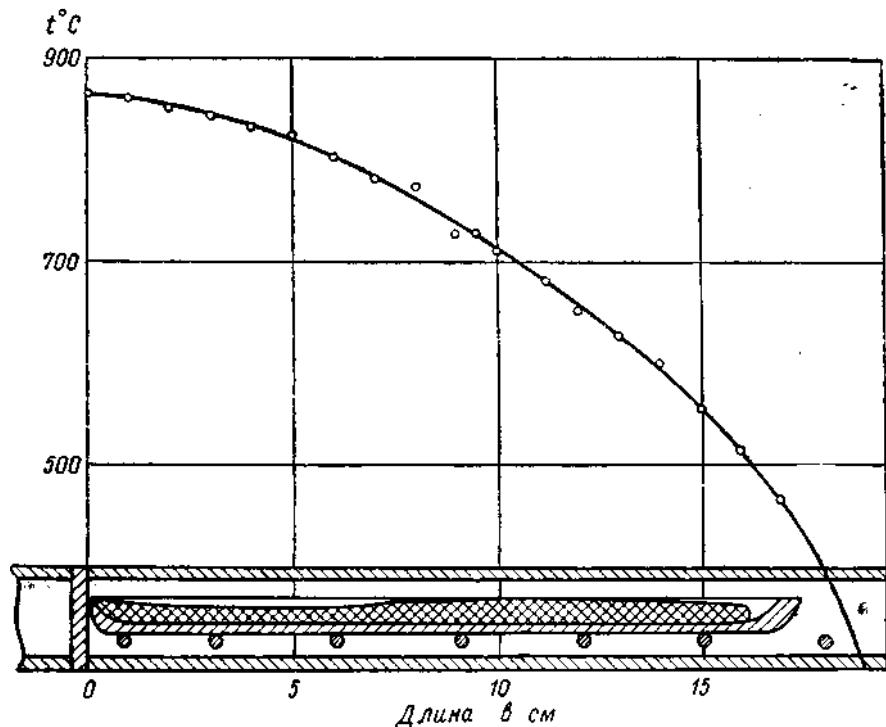
лем. Степень кристаллизации определялась по двухстепенной шкале по толщине закристаллизованного слоя.

<sup>1</sup> К. Г. Куманин и Е. Я. Мухин, «Оптико-механическая промышленность», 1940, № 1.

I степень — кристаллическая пленка. Кристаллизация имеется на поверхности стекла, но толщина слоя настолько мала, что в изломе невооруженным глазом почти неразличима (меньше 0,1 мм).

II степень — кристаллическая корочка — отчетливо заметная в изломе стекла.

В градиентной печи периодически тщательно измерялось распределение температур вдоль оси жарового цилиндра (фиг. 42).



Фиг. 42. Распределение температуры вдоль оси жарового цилиндра.

Результаты определения кристаллизационной способности каждого стекла наносились на диаграмму, состоящую из трех вертикальных столбцов, соответствующих трем экспозициям: 3, 6 и 24 часа. По вертикали столбца откладывались температура и степень кристаллизации (фиг. 43).

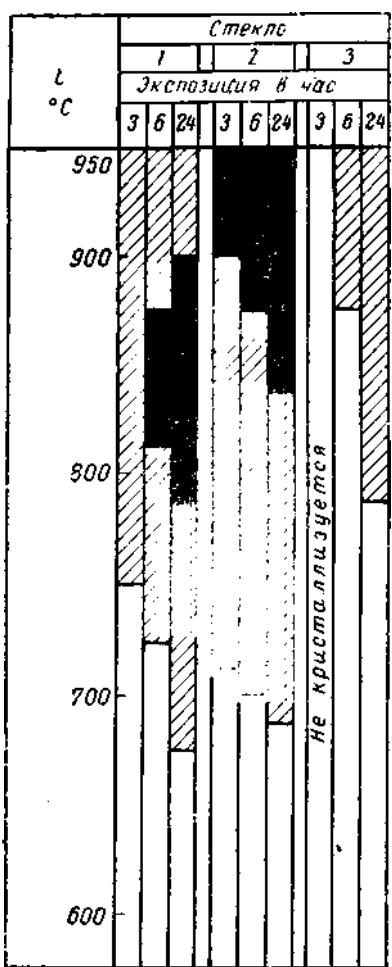
В дальнейшем полтермический метод определения кристаллизационной способности был несколько уточнен и дополнен. Степень кристаллизации стала определяться по четырехступенной шкале:

I. Начало кристаллизации — матировка поверхности, без образования ясно выраженных кристаллов (например, сморщивание поверхности стекла).

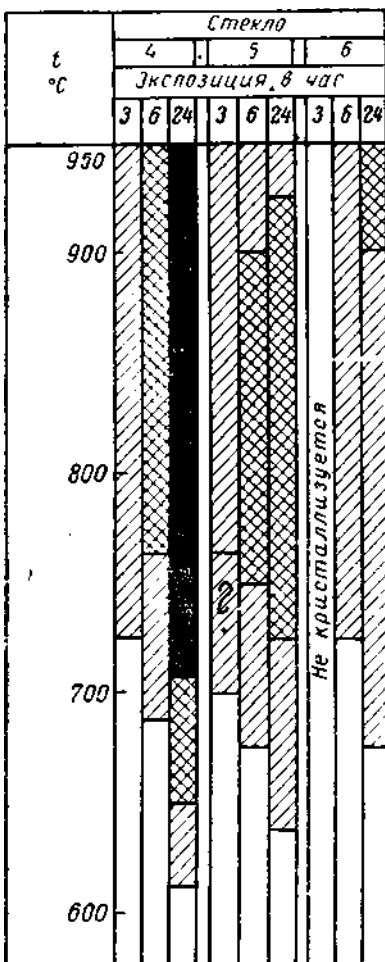
II. Кристаллическая пленка.

III. Кристаллический слой.

IV. Кристаллическая корка (фиг. 44).



Фиг. 43. Диаграмма кристаллизационной способности (2-степенная шкала).



- Начало кристаллизации
- Кристаллическая пленка
- Кристаллический слой
- Не кристаллизуется
- Кристаллическая корочка

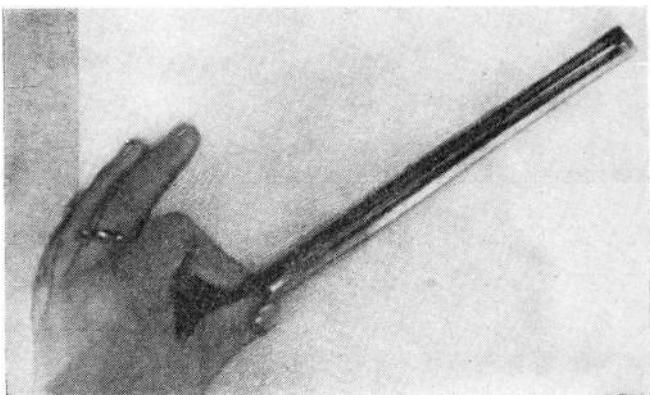
Фиг. 44. Диаграмма кристаллизационной способности (4-степенная шкала).

При этом было обращено внимание не только на интенсивность кристаллизации, но и на природу выделяющихся кристаллических фаз.

В 1954 г. полтермический метод определения кристаллизационной способности стекол был несколько усовершенствован<sup>1</sup>.

Определение кристаллизационной способности по усовершенствованной методике в основных чертах сводится к следующему.

Из исследуемого стекла, если позволяет его величина, вырезается призма размером  $8 \times 8 \times 200$  мм, прополированывается со всех сторон и просматривается под поляризационным микроскопом.



Фиг. 45. Платиновая лодочка.

Образец, вырезанный в виде призмы, не должен содержать кристаллических включений.

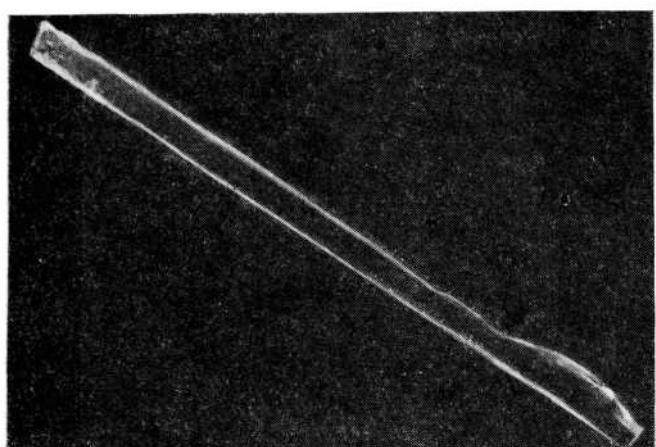
Образцы для исследований могут быть получены и другим способом.

Стекло расплавляется в платиновом тигле при температуре выше температуры ликвидуса и должно находиться при этой температуре возможно более короткий отрезок времени, чтобы исключить изменение состава поверхностного слоя за счет селективной летучести компонентов.

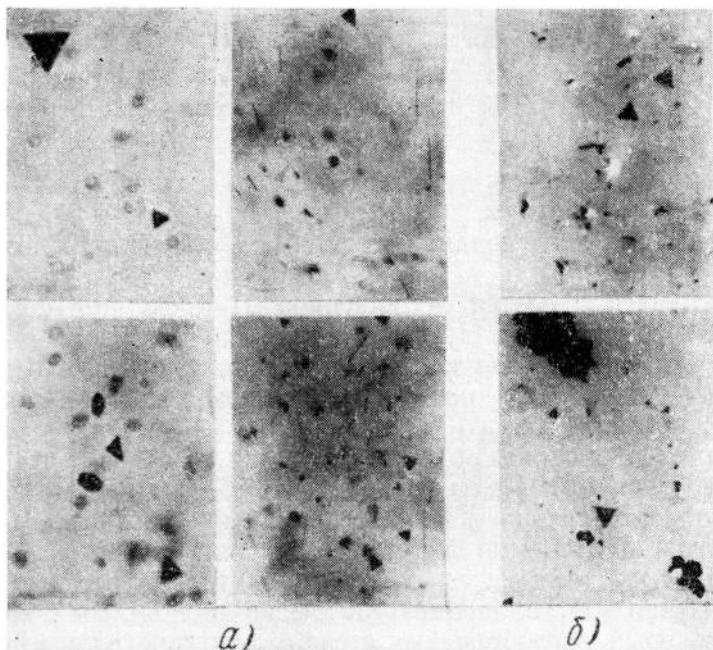
После расплавления стекло отливается в лодочку из платиновой жести (фиг. 45). Размеры лодочек выбраны такими, чтобы получался образец сечением  $8 \times 8$  и длиной около 200 мм (фиг. 46).

Применяя платиновые лодочки, необходимо учитывать возможность взаимодействия их со стеклами некоторых составов. Так, например, изучая кристаллизацию оптических стекол, мы обнаружили, что в некоторых многобариевых стеклах при кристаллизации в платиновых лодочках в области высоких температур появляются два типа кристаллов: одни — имеющие форму тонких игл; другие —

<sup>1</sup> Е. Я. Мухин и Н. Г. Гуткина, «Оптико-механическая промышленность», 1957, № 4.



Фиг. 46. Образец стекла после кристаллизации в градиентной печи.



Фиг. 47. Кристаллы платины (и платинатов) в стеклах (а) и на керамике (б).

кристаллизующиеся в виде треугольных и шестиугольных пластинок, обладающих металлическим блеском при просмотре в отраженном свете (фиг. 47, а).

Возможно, что игольчатые кристаллы являются каким-то платинатом бария, а треугольные и шестиугольные пластинки — кристаллами платины. Для сравнения на той же фиг. 47, б показаны кристаллы платины, образовавшиеся вследствие ее сублимации на стенках жаровых полостей печей с платиновыми нагревателями.

Поэтому при проведении опытов со стеклами, содержащими компоненты, способные взаимодействовать с платиной, приходится иметь в виду возможность появления кристаллических фаз, не связанных с составом исследуемого стекла.

Лодочка со стеклом помещается в печь, с установленным и измеренным температурным градиентом. Кристаллизационная способность определяется, как правило, при двух экспозициях — 6 час. и 24 часа.

После выдерживания в печи в течение заданного отрезка времени лодочка извлекается, быстро охлаждается на воздухе и находящееся в ней стекло подвергается исследованию. Как показал опыт, стекло, закристаллизованное в платиновой лодочки, обычно не растрескивается, и если поверхность платиновой жести гладкая, то после кристаллизации весь образец полностью извлекается из лодочки, для чего нужно отогнуть ее края.

Для определения степени кристаллизации исследования кристаллических фаз из образцов приготовляются продольные срезы в виде плоскопараллельных полированных пластинок. При слабой кристаллизации толщина пластинки от 3 до 6 мм.

При наличии сильной кристаллизации исследование производится двумя способами: 1) при помощи петрографических шлифов и 2) иммерсионным методом.

Шлифы и пластинки должны быть вырезаны в направлении, параллельном длинным стенкам лодочки и перпендикулярном нижней и верхней поверхности. При этом срезы должны проходить по центральной зоне образца. В случае невозможности изготовления продольных пластинок, например из-за растрескивания образцов, приготавляются поперечные через промежутки 1—3 см.

В пластинках или шлифах можно отчетливо наблюдать кристаллизацию в толще стекла, форму выделяющихся кристаллических фаз, их кристаллооптические особенности (характер погасания, двойное лучепреломление, знак зоны удлинения и т. д.), а также изменение степени кристаллизации по всей длине пластинки, и точно измерять толщину закристаллизованного слоя, пользуясь отсчетной лупой или микроскопом с окулярным микрометром.

Возможность измерения толщины кристаллического слоя позволяет изменить шкалу степеней кристаллизации, заменив ступенчатую оценку «на глаз» (I степень, II степень, III степень) нанесением результатов измерения в некотором масштабе на диаграмму его кристаллизационной способности (фиг. 48).

По горизонтали откладывается температура, а по вертикали — толщина образца в масштабе 2 : 1 с отметкой закристаллизованной части образца (в этом же масштабе).

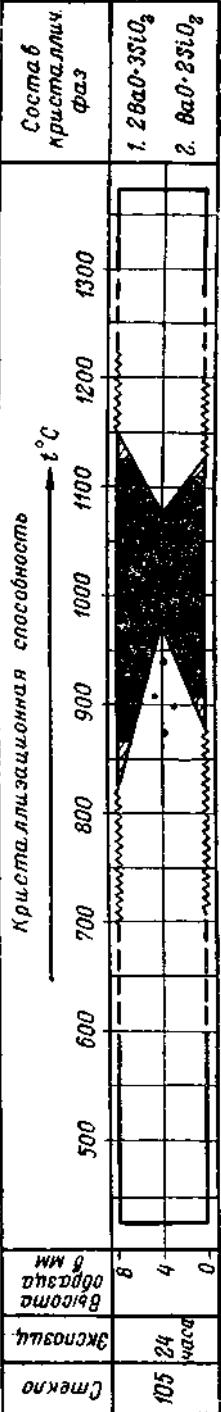
Толщина слоя поверхностной кристаллизации определяется как для верхней, так и для нижней поверхности образца, что имеет особое значение для стекол, обладающих селективной летучестью компонентов в связи с изменением химического состава открытой поверхности образца. Наличие кристаллов в толще стекла отмечается на диаграмме кристаллизационной способности в виде отдельных точек, частота и расположение которых примерно соответствуют фактическому расположению кристаллов в исследованном образце. В табл. 3 даны условные обозначения.

Кроме того, кристаллизация стекол в лодочках из платиновой жести имеет то преимущество, что позволяет на ее начальных стадиях без извлечения стекла из лодочки просматривать границы выделения и форму кристаллических фаз. Наблюдение производится в отраженном свете посредством бинокулярной лупы или микроскопа с опак-иллюминатором и делается возможным благодаря отражению света от дна платиновой лодочки, как от зеркала, для чего дно должно быть очень гладким.

Для определения кристаллизационной способности стекол в области высоких температур применяют электропечи с нагревателями из сплава Х-25-Ю-5 или платиновой проволоки.

Одним из основных преимуществ усовершенствованного политермического метода является возможность наблюдения так называемой «глубинной» кристаллизации, т. е. кристаллизации в толще стекла. Такая кристаллизация, по-видимому, вызвана кристаллизационной дифференциацией, обусловленной разностью удельных весов кристаллической фазы и стекла (т. е. погружением кристаллов в стекломассу).

Сочетание политермического метода исследования кристаллизационной способности с определением химического состава кристаллических фаз оказалось



Фиг. 48. Примерная диаграмма кристаллизационной способности.

полезным для борьбы с кристаллизацией стекол в условиях производства.

Политермический метод может быть применен не только для изучения кристаллизационной способности. Этим методом можно изучать процессы стеклообразования, условия наводки цветных стекол и т. д. Следовательно, он может быть использован во всех случаях, когда надо быстро изучить зависимость изменения тех или иных свойств материала от температуры.

Таблица 3  
Условные обозначения

Степень	Характер кристаллизации	Толщина за-кристаллизованной части	Условное изображение
0	1 На поверхности стекла кристаллических образований нет	0	—
I	2 Появление первых признаков изменения поверхности (складки, мелкие кристаллические образования и т. п.) 3 Кристаллическая пленка, хорошо видимая при просмотре с поверхности, но мало заметная при просмотре в торец	0 < 0,1 мм	— — — ~~~~~
II	4 Кристаллический слой	от 0,1 мм до 1 мм	Высота штриховки от 0 до 2 мм
III	5 Кристаллическая корка 6 Кристаллизация от 3 мм до сплошной	от 1 мм до 3 мм от 3 мм до 4 мм	Высота зачерненной части от 2 до 6 мм Высота зачерненной части от 6 до 8 мм

Отдельные кристаллы внутри стекла обозначаются точками, расположение которых по возможности соответствует расположению кристаллов в исследуемом стекле

В последнее время в литературе можно встретить указания на применение политермического метода и в других областях науки и техники. Так, например, Д. Б. Ньюкирк<sup>1</sup> применил политермический метод для исследования влияния температуры на структуру металлов и сплавов.

<sup>1</sup> Newkirk B. John, Rev. Scient Instrum., 1953, 24, N 12.

## Глава III

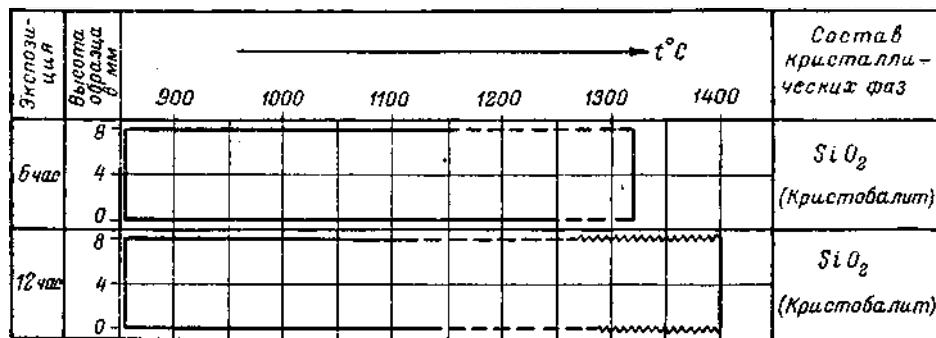
### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ

#### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОГО СТЕКЛА (КВАРЦЕВОГО)

##### Кристаллизационная способность кварцевого стекла

Простейшее силикатное стекло — кварцевое стекло или так называемый плавленый кварц.

На фиг. 49 показаны результаты определения кристаллизационной способности прозрачного кварцевого стекла в интервале температур 800—1400° С.



Фиг. 49. Кристаллизационная способность кварцевого стекла.

Непрозрачное кварцевое стекло кристаллизуется значительно сильнее, чем прозрачное, так как температура плавки непрозрачного кварцевого стекла ниже. В непрозрачном кварцевом стекле могут оставаться области с неразрушенной до конца кристаллической решеткой кремнезема в той или иной модификации, что создает предпосылки для более легкой кристаллизации.

Обычно при кристаллизации кварцевого стекла выделяется кристобалит даже в температурной области устойчивости тридимита. Это происходит в соответствии с правилом ступенчатых превращений Оствальда. Введение некоторых примесей может привести к выделению тридимита.

В работе Кайнарского и Дегтяревой<sup>1</sup> указывается, что при введении в кварцевое стекло щелочей в количествах: для  $\text{Li}_2\text{O}$  от 0,65 до 1,0%, для  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,0% и для  $\text{K}_2\text{O}$  — 1,5%, можно достигнуть полной тридимитизации кварцевого стекла.

Сравнительно низкая для химического соединения кристаллизационная способность чистого стеклообразного кварца может быть объяснена склонностью кремнезема к образованию полимерных цепочек, в значительной степени перепутанных между собой. При охлаждении, когда вязкость очень быстро нарастает, перестройка этих цепочек для образования правильной кристаллической решетки затруднена, и это способствует переохлаждению.

Изучение кристаллизации кварцевого стекла представляет особый интерес не только с практической, но и с теоретической точки зрения. Это стекло однокомпонентное и, следовательно, при его кристаллизации не наблюдается изменения химического состава фаз, вследствие чего оно оказывается удобным для изучения некоторых процессов, происходящих при кристаллизации стекол.

Нами было исследовано влияние предварительной термической обработки на кристаллизацию стекла и изменение скорости кристаллизации во времени.

### Изучение влияния предварительной термической обработки на кристаллизацию кварцевого стекла

Как известно, кристаллизация стекла начинается на границе фазового раздела.

С целью выяснения, происходит ли в массе стекла в результате его термической обработки какая-нибудь подготовка к кристаллизации (т. е. определенная перегруппировка частиц с образованием правильно ориентированных областей, способных явиться центрами кристаллизации), были произведены следующие опыты.

Образец стекла в виде кубика с ребром 20 мм, полированный со всех сторон (для исключения влияния качества поверхности на кристаллизацию), помещался в платиновой фольге в термостатированную при определенной температуре печь ( $1420^\circ$ ) и выдерживался в ней в течение 24 час.

По окончании термической обработки образца с двух его противоположных сторон на шлифовальном станке снимался закристаллизованный слой; эти стороны прополировывались и с помощью бинокулярной лупы с окуляр-микрометром измерялась толщина образовавшегося кристаллического слоя при общем увеличении в 25 раз.

Затем кристаллический слой снимался шлифовкой со всех сторон образца. Полнота его удаления контролировалась с помощью поляризационного микроскопа. Полученный образец (прополированный со всех сторон) вместе с таким же образцом, но не подвергшимся термической обработке, снова помещался в термостати-

<sup>1</sup> И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, ДАН СССР, т. 91, № 2, 1953, стр. 355.

рованную при той же температуре печь и выдерживался в ней 24 часа, после чего исследование образцов проводилось таким же образом, как описано выше.

Табл. 4 иллюстрирует результаты проведенных опытов. В ней показаны время термической обработки образцов и результаты измерений средней толщины кристаллического слоя.

Таблица 4

№ образ- ца	Средняя толщина кристаллического слоя, об- разовавшегося за 24 часа, в мм		Время предвари- тельной обработки образца час.
	у образца, не подверг- нутого предваритель- ной термической обработке	у образца, подвергну- того предварительной термической обработке	
1	0,17	—	0
2	0,14	0,13	24
3	0,14	0,16	48
4	0,15	0,15	72

Как видно из таблицы, проведенное исследование показывает, что существенной подготовки стекла к кристаллизации, даже при достаточно длительной термической обработке (72 часа для образца № 4), не происходит, так как толщина закристаллизованного слоя практически не отличается от толщины закристаллизованного слоя на образцах, не подвергнутых предварительной термической обработке. Этот же вывод подтверждается тем, что, несмотря на сравнительно длительное пребывание стекол при температурах кристаллизации, образование кристаллов наблюдается только на поверхностях испытуемого образца.

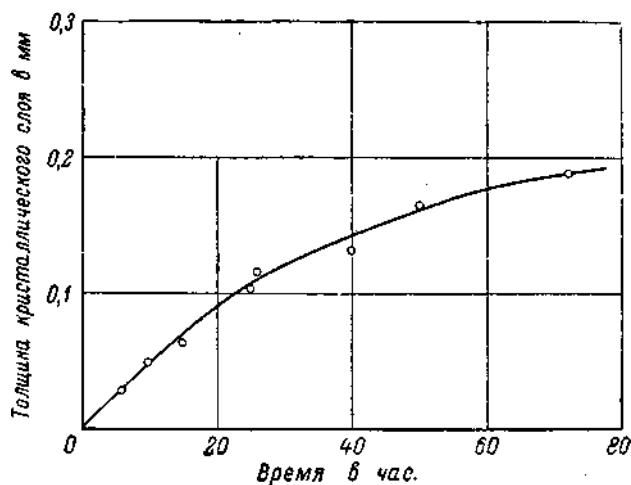
Примененный нами метод не является достаточно точным, но, в первом приближении, позволяет считать, что внутри стекла не наблюдается перегруппировки частиц в правильно ориентированные области, которые могли бы привести к кристаллизации стекла.

### Изменение скорости кристаллизации кварцевого стекла во времени

Кристаллизация стекол осуществлялась в терmostатированных печах статическим методом. Кварцевое стекло в виде полированных кубиков с ребром, равным примерно 6 мм, выдерживалось при 1400° С в печи с платиновым нагревателем. Для полной идентичности условий опыта все образцы ставились в печь одновременно и затем поочередно, через определенные промежутки времени извлекались из нее и подвергались воздушной закалке.

С двух противоположных сторон этих термически обработанных образцов на шлифовальном станке полностью снимался закристаллизованный слой стекла, затем эти стороны образцов полировались. Это давало возможность под бинокулярной лупой измерить толщи-

ну закристаллизованного слоя на необработанных сторонах образца. Измерения производились с помощью бинокулярной лупы, снабженной окулярным микрометром при увеличении в 25 раз.



Фиг. 50. Кристаллизация кварцевого стекла.

Результаты проведенного исследования, представленные табл. 5 и фиг. 50, позволяют заметить, что у кварцевого стекла имеется даже некоторое замедление роста кристаллического слоя.

Таблица 5

№ по порт.	Время термической обработки образца час.	Число измерений, из которых рассчитана средняя толщина слоя	Средняя толщина кристаллического слоя мм
1	6	25	0,029
2	10	24	0,049
3	15	30	0,064
4	25	28	0,103
5	26	24	0,115
6	40	24	0,131
7	50	24	0,164
8	72	24	0,188

Эти опыты также подтверждают, что в результате термической обработки стекла внутри стекла подготовки к кристаллизации не происходит.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ

Кварцевое стекло мало распространено вследствие больших трудностей его изготовления, связанных с высокой вязкостью расплава при практически достижимых температурах. Для уменьшения вязкости стекломассы к кремнезему необходимо добавить другие компоненты, например щелочи, являющиеся хорошими плавителями, в результате чего обычно стекла содержат два, три и более компонентов.

Изучение кристаллизации двухкомпонентных стекол, естественно, представляет значительно меньшие трудности, чем изучение многокомпонентных стекол, в первую очередь, благодаря наличию большого числа изученных диаграмм состояния двойных систем. Знание фазовых равновесий позволяет достаточно просто делать прогнозы относительно кристаллизации того или иного стекла.

Из двухкомпонентных стекол, имеющих практическое применение, можно назвать растворимое (жидкое) стекло. Вопросы кристаллизации растворимого стекла не изучались, так как в этом не было необходимости.

Двойные щелочно-кремнеземные стекла можно использовать только в отдельных случаях из-за их очень малой химической устойчивости. Это привело в свое время к необходимости введения в состав стекла третьего компонента — окиси кальция.

Стекла, содержащие в своей основе три компонента ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ), получили широкое распространение.

Кристаллизация стекол, относящихся к системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , изучалась очень подробно рядом авторов.

Цшиммер и Дитцель исследовали техническую область системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  (фиг. 29). Результаты определения скорости кристаллизации в зависимости от состава и температуры показаны на фиг. 51. Оказалось, что введение  $\text{CaO}$  вначале (при сравнительно небольших количествах) уменьшает скорость кристаллизации стекла, а затем (при дальнейшем увеличении содержания  $\text{CaO}$ ) начинает ее усиливать. При этом максимум содержания  $\text{CaO}$ , соответствующий наименьшей скорости кристаллизации, изменяется в зависимости от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ .

На основе проведенного исследования было выведено эмпирическое правило, согласно которому наименее кристаллизующиеся стекла получаются, когда процентное содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$  составляет в сумме 26 %. И действительно оказалось, что если на диаграмму равновесия системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  нанести составы практических стекол, то все они расположатся по линии, соответствующей постоянному содержанию  $\text{SiO}_2$ , равному ~74%.

Кроме Цшиммера и Дитцеля, стекла указанной системы изучали Китайгородский, Зак и Иофе и др. На основании проведенных исследований авторы сделали вывод, что с точки зрения кристаллизации желателен переход к более многокомпонентным стеклам.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТЕКОЛ (НЕОПТИЧЕСКИХ)

Увеличение числа компонентов в составе стекол для улучшения различных физико-химических и технологических свойств усложнило изучение процессов кристаллизации, так как почти совсем нет изученных систем, состоящих более чем из трех компонентов; поэтому вопросы уменьшения кристаллизации стекла того или иного состава чаще всего решаются эмпирически. И. И. Китайгородский<sup>1, 2</sup> изучал влияние замены  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  в стекле  $6\text{SiO}_2 \cdot 1\text{R}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO}$  на кристаллизационную способность и показал, при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  в определенных пределах кристаллизационная способность уменьшается.

Кристаллизационную способность промышленных стекол довольно подробно изучали Пармели и Монак<sup>3</sup>. Они расположили все изученные ими стекла в три класса, соответствующие различным степеням кристаллизации.

Влияние глинозема на скорость кристаллизации известково-натриевых стекол изучали Мюллензифен и Цшиммер<sup>4</sup>, которые пришли к следующим выводам:

1. В стеклах, в которых сумма  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} = 26\%$  при содержании  $\text{Na}_2\text{O} 14\%$  и более, замещение  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 1 до 3% благоприятно. При содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  выше 16% — бесполезно.

2. Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве, большем 4%, усиливает кристаллизацию во всех стеклах.

А. П. Зак и С. И. Иофе<sup>5</sup> подробно изучили влияние  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  на кристаллизацию промышленных натриево-известково-кремнеземных стекол и сделали следующие выводы.

1. Замещение окиси кальция на окись магния до 5% значительно уменьшает скорость кристаллизации и понижает температуру исчезновения кристаллов.

2. Замещение кремнезема на окись алюминия до 1—1,5% уменьшает кристаллизацию указанных стекол. Увеличение содержания окиси алюминия от 1,5 до 3,5% почти не изменяет кристаллизации стекол по сравнению с исходным. Дальнейшее увеличение содержания глинозема усиливает кристаллизацию. При введении любых количеств глинозема температуры максимальных скоростей кристаллизации возрастают.

3. Замещение окиси кальция окисью магния при одновременном введении глинозема вместо кремнезема в известных пределах ока-

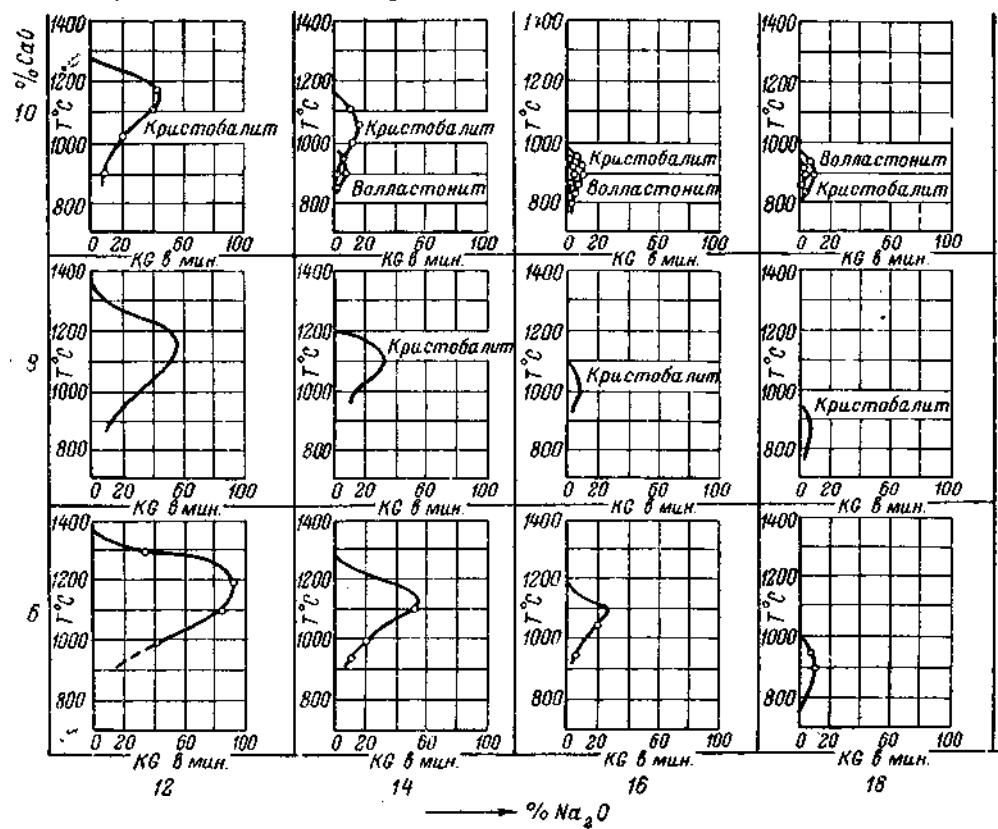
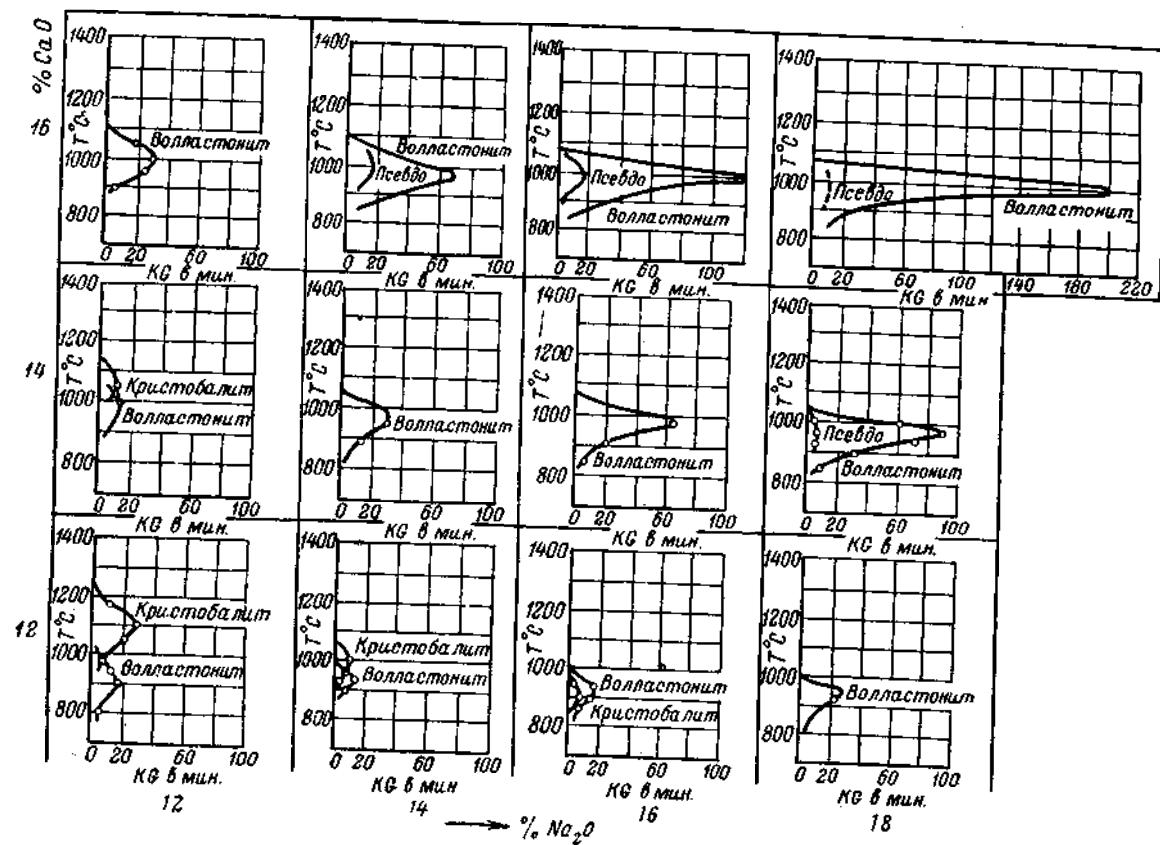
<sup>1</sup> И. И. Китайгородский, Труды Института народного хозяйства им. Г. В. Плеханова, 1928.

<sup>2</sup> И. И. Китайгородский, Кристаллизационная способность доломитовых стекол, 1930.

<sup>3</sup> C. Parmelee и Monack, Journ. Soc Gl. Techn. N 52, p. 322—336, 1931.

<sup>4</sup> Müllensiefen, Zschimmer, Glastechn. Ber., 1931, N 5.

<sup>5</sup> А. П. Зак и С. И. Иофе, Кристаллизация промышленных стекол. Гизэлпром, 1937.



Фиг. 51. Зависимость кристаллизации стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  от со-  
става.

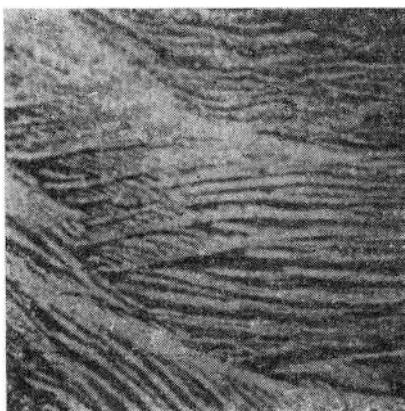
зывает благоприятное влияние, уменьшая кристаллизацию стекол по сравнению с исходными натриево-известково-кремнеземными стеклами.

С. Д. Четвериков и Н. С. Мануйлова<sup>1</sup> с помощью кристаллооптических исследований показали, что в натриево-кальциево-кремнеземных стеклах с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  выделяются следующие кристаллические фазы:

1. Кристобалит в стеклах с большим содержанием кремнезема. В некоторых образцах авторы заметили появления тридимита. (фиг. 52).



Фиг. 52. Кристобалит.



Фиг. 53. Псевдоволластонит, + николи.

2.  $\alpha$ -монокальциевый силикат ( $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ) или псевдоволластонит. Образует в большинстве случаев характерные дендриты, напоминающие скопления кристаллов кристобалита, но легко отличимые от последних по двупреломлению и по большому показателю преломления (фиг. 53).

3.  $\beta$ -монокальциевый силикат ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ) или волластонит в виде очень тонких пластинок моноклинной сингонии или в виде вытянутых по оси  $N_m$  почти прямоугольных пластинок. Часто наблюдается совместное нахождение волластонита и псевдоволластонита (фиг. 54).

4. При значительных содержаниях окиси магния в указанных стеклах может выделяться энстатит  $\beta\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , который кристаллизуется в виде тонких призм с поперечными трещинами спайности (фиг. 55).

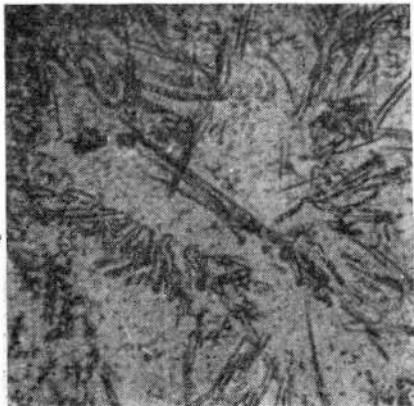
5. При одновременном введении в состав стекла окиси магния и окиси кальция появляются кристаллы пижонита  $n\text{MgO} \cdot m\text{CaO} \cdot (n+m)\text{SiO}_2$  (фиг. 56).

<sup>1</sup> С. Д. Четвериков и Н. С. Мануйлова, Приложение к книге А. П. Зака и С. И. Иоффе «Кристаллизация промышленных стекол», Гизэлпром, 1937.

6. При высоком содержании окиси кальция в магнезиальных стеклах обнаруживается диопсид  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  обычно в виде моноклинных призм (фиг. 57).

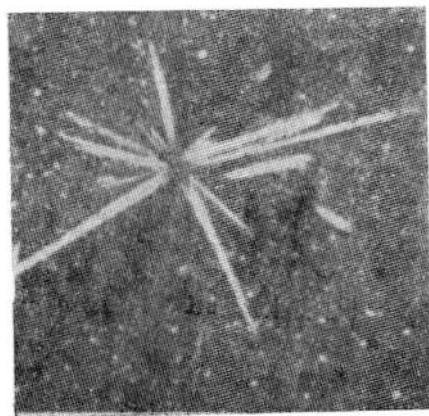


Фиг. 54. Волластонит, + николи.

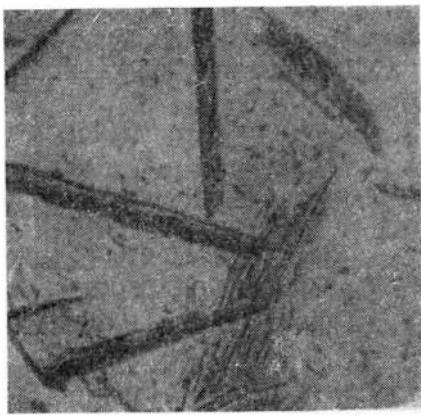


Фиг. 55. Энстатит, пр. свет.

7. Наиболее часто в стеклах, относящихся к указанной системе, выделяется девитрит  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$  (фиг. 58). Кристаллы этого минерала встречаются в известково-натриевых стеклах также в присутствии небольших количеств окиси магния (до 3%) и окиси алюминия (до 5%). Кристаллы девитрита обычно встречаются в виде тонких игл. Наблюдается образование сферолитов, причем концы



Фиг. 56. Плэйконит, + николи.



Фиг. 57. Диопсид, пр. свет.

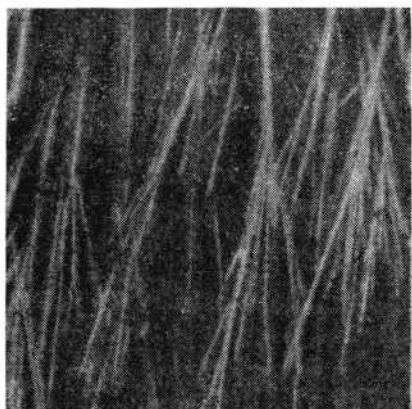
игл могут давать распущенные кисточки тончайших иголочек в связи с увеличивающейся вязкостью расплава.

8. Геленит  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  в стеклах с окисью алюминия до 10% (фиг. 59).

Глинозем редко входит как составная часть в кристаллическую фазу. Обычно его роль заключается в затруднении правильного развития кристаллов.

М. В. Охотин, Р. С. Левина и Е. К. Виноградова<sup>1</sup> изучили характер кристаллизации 48 силикатных стекол методом закалки. В исследованных стеклах содержание окиси натрия было постоянным — 16%; кремнезема — от 78% до 64%; окиси алюминия и окиси магния — от 0 до 5%; окиси кальция — от 6 до 10%.

В работе приводятся температуры верхнего предела кристаллизации, максимальная скорость кристаллизации и фазы, выделяющиеся



Фиг. 58. Девитрит, + нефелин.



Фиг. 59. Геленит, пр. свет.

в этих стеклах: девитрит, волластонит, псевдоволластонит, диопсид, кристобалит,  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

М. В. Охотин и Р. С. Левина<sup>2</sup> изучали влияние повышения содержания окиси магния на кристаллизацию стекол и показали, что стекла, содержащие 4% окиси магния, имеют низкую температуру начала кристаллизации при сравнительно повышенной вязкости.

Исследование стекол, содержащих  $\text{Na}_2\text{O}$  — 15%,  $\text{CaO}$  — 8%,  $\text{MgO}$  — от 2,5 до 3,5% и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — от 1 до 2%, показало, что введение окиси магния взамен окиси кальция до 4% сопровождается понижением кристаллизационной способности (особенно скорости роста кристаллов). При дальнейшем увеличении содержания окиси магния кристаллизационная способность и температура начала кристаллизации повышаются.

И. И. Китайгородский, Т. Н. Кешишян, Б. Г. Варшал<sup>3</sup> исследовали кристаллизацию оконных стекол. На основе проведенного исследования семи стекол получена зависимость кристаллизационной

<sup>1</sup> М. В. Охотин, Р. С. Левина и Е. К. Виноградова, «Стекло и керамика», 1954, № 6.

<sup>2</sup> М. В. Охотин и Р. С. Левина, «Стекло и керамика», 1954, № 11.

<sup>3</sup> И. И. Китайгородский, Т. Н. Кешишян, Б. Г. Варшал, «Стекло и керамика», 1955, № 2.

способности (скорость роста кристаллов) от соотношения между содержанием окиси алюминия и окиси магния (алюмомагнезиальный коэффициент  $K_{Al/M}$ ). В изученной группе стекол минимальной скоростью роста кристаллов и весьма узким интервалом кристаллизации обладают стекла с алюмомагнезиальным коэффициентом  $K_{Al/M} = -0,330 - 0,500$ .

Л. Г. Гольденберг и В. В. Полляк<sup>1</sup> подчеркивают необходимость учета не только верхней температуры кристаллизации, но, в первую очередь, скорости роста кристаллов и рекомендуют составы с повышенным содержанием  $MgO$ .

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ (ОПТИЧЕСКИХ)

Составы оптических стекол в большинстве случаев относятся также к поликомпонентным системам. Являясь обычно более сложными как по разнообразию, так и по количеству компонентов, они значительно отличаются от рассмотренных нами ранее промышленных стекол.

Благодаря чрезвычайному разнообразию составов оптические стекла представляют исключительный интерес для установления общих закономерностей, управляющих процессами кристаллизации. Результаты исследования оптических стекол могут быть с успехом применены и к другим типам стекол.

Кристаллизационная способность оптических стекол была определена усовершенствованным политермическим методом (см. стр. 51).

### Классификация оптических стекол по характеру и степени их кристаллизации

Изученные стекла по кристаллизационной способности могут быть разделены на следующие группы.

#### А. По характеру кристаллизации стекол при определении их кристаллизационной способности

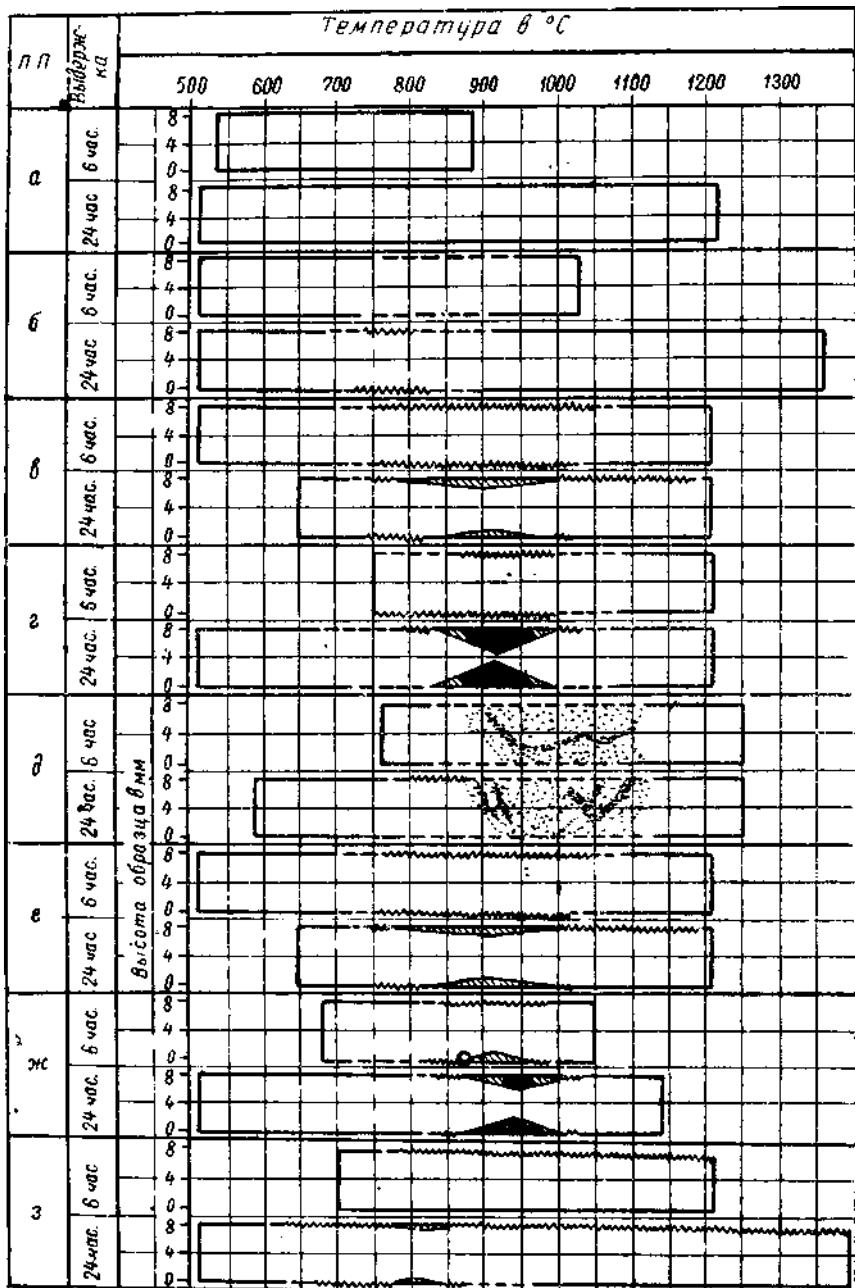
*I группа.* Стекла, дающие только поверхностную кристаллизацию (фиг. 60, б, в, г, е, ж, з).

К ним относится большинство изученных стекол.

*II группа.* Стекла, в которых наблюдается появление кристаллов в толще стекла («глубинная» кристаллизация) (фиг. 60, д).

К этой группе относятся некоторые стекла типа баритовых флинтов и тяжелых кронов.

<sup>1</sup> Л. Г. Гольденберг и В. В. Полляк, «Стекло и керамика», 1955, № 12.



Фиг. 60. Различные типы кристаллизационной способности оптических стекол. (Условные обозначения в табл. 3, стр. 55).

## Б. По степени кристаллизации

Стекла, дающие только поверхностную кристаллизацию разделяются на IV группы.

*I группа.* Устойчивые стекла. При 24-часовой выдержке кристаллизации не наблюдается — нулевая степень кристаллизации (см. фиг. 60, а).

*II группа.* Среднеустойчивые стекла. При 24-часовой выдержке дают только I степень кристаллизации (см. фиг. 60, б).

*III группа.* Малоустойчивые стекла. При 24-часовой выдержке обнаруживается II степень кристаллизации (см. фиг. 60, в).

*IV группа.* Неустойчивые стекла. 24-часовая выдержка приводит к образованию III степени кристаллизации (см. фиг. 60, г).

Указанное разделение на группы по степени кристаллизации не распространяется на стекла, у которых наблюдается образование кристаллов в массе стекла, а также у которых имеется смещение верхней границы кристаллизации в сторону высоких температур, связанное с летучестью стекол. Стекла этих типов должны быть выделены в самостоятельные группы, так как несмотря на наличие только I-й степени поверхностной кристаллизации они могут кристаллизоваться в условиях производства.

## В. По изменению поверхностной кристаллизации в зависимости от границ фазового раздела

*I группа.* Однаковая кристаллизация на границах стекло—воздух и стекло—платина (см. фиг. 60, б, г).

Такой характер поверхностной кристаллизации имеет большая часть стекол.

*II группа.* Преимущественная кристаллизация на границе стекло—воздух (см. фиг. 60, в, е, з).

Обычно это бывает обусловлено селективной летучестью компонентов стекла, *не входящих* в состав первичной кристаллической фазы. Такая преимущественная кристаллизация поверхности может относиться не только к степени кристаллизации, но и к смещению ее в область более высоких температур.

*III группа.* Преимущественная кристаллизация на границе стекло—платина (см. фиг. 60, ж).

Как и в случае II группы, это может быть обусловлено селективной летучестью компонентов, *входящих* в состав первичной кристаллической фазы.

## Г. По температурным границам кристаллизации

*I группа.* Кристаллизация стекла при низких температурах.

Кристаллизация стекла при низких температурах может привести к расстекловыванию его во время отжига.

*II группа.* Кристаллизация при высоких температурах (фиг. 60, д, з). Кристаллизация стекла при высоких температурах опасна

для производства, так как кристаллы могут возникнуть в процессе варки. В этом случае даже незначительная кристаллическая пленка, возникшая на поверхности стекла, может явиться причиной производственного брака. По-видимому, это обусловлено миграцией кристаллов поверхностной пленки конвекционными потоками (или размешиванием) по всей стекломассе. Иногда высокотемпературная поверхностная кристаллизация вызывается селективной летучестью компонентов стекла и образованием вследствие этого на поверхности слоя, обогащенного компонентом, входящим в состав выделяющейся кристаллической фазы.

### Причины кристаллизации стекол в производственных условиях

Как установлено, кристаллизация производственных стекол может быть обусловлена следующими причинами:

а) высокой степенью поверхностной кристаллизации стекла (выдержка 6 час. — выше I степени, выдержка 24 часа — III степень кристаллизации);

б) появлением кристаллов в массе стекла («глубинная» кристаллизация), что обычно связано с кристаллизационной дифференциацией, т. е. потоплением кристаллов поверхностного слоя, имеющих удельный вес больше расплавленной стекломассы;

в) высокой верхней температурной границей кристаллизации, достигающей температуры варки или выработки стекла;

г) низкотемпературной кристаллизацией, лежащей в области температур отжига стекла;

д) повышением кристаллизационной способности поверхностной пленки стекломассы вследствие селективной летучести компонентов;

е) повышением кристаллизационной способности за счет изменения состава стекла в результате растворения материала стекловаренного сосуда.

Если причины, перечисленные в пп. «а», «б», «в» и «г» определяются кристаллизационной способностью данного состава стекла и характером выделяющихся кристаллических фаз, то последние две причины («д» и «е») связаны с изменением состава стекла.

### Влияние поверхностей раздела фаз на кристаллизацию стекол

Почти все стекла обладают поверхностной кристаллизацией в той или иной степени.

Целым рядом исследователей показана преимущественная кристаллизация стекла в его поверхностных слоях. Но толкование причин, вызывающих это явления, различно.

Большую работу по исследованию влияния характера поверхности стекла на кристаллизацию провел Коцо Табата<sup>1</sup>. Он показал, что при наличии царапин и других повреждений поверхности значительно увеличивается рост кристаллов.

<sup>1</sup> K. Tabata, Journ. Americ. Cer. Soc., 1927, v. X, N 1, pp. 6—22.

Влияние характера поверхности на кристаллизацию Табата объясняет большей потенциальной энергией атомов и молекул поверхностного слоя и поверхностным натяжением. При этом, чем больше кривизна поверхности, тем больше энергии приходится на ее единицу. Табата отмечает, что влияние пузырьков оказывается менее заметным. В. Гроссман<sup>1</sup> указывает на то, что явление большего выделения кристаллов на поверхности стекла можно объяснить только с чисто физико-химической точки зрения. По его мнению, образование кристаллических ядер происходит при столкновении нескольких молекул и является функцией потенциальной энергии молекул в отдельных слоях вещества. Так как энергия наружных слоев больше энергии внутренних, то степень кристаллизации на поверхности должна быть выше.

Морей<sup>2</sup> отрицает роль поверхностной энергии при кристаллизации. Преимущественную кристаллизацию ряда стекол с поверхности он объясняет тем, что состояние огненно полированной поверхности может изменяться вследствие потери щелочей или борного ангидрида, и тем, что поверхность быстрее принимает оптимальную температуру кристаллизации, чем внутренняя масса стекла.

Процесс образования центров кристаллизации изучали также О. К. Ботвинкин и М. В. Охотин, которые обнаружили, что сильнее всего кристаллизация происходит на поверхности раздела стенка сосуда—расплав, значительно труднее на поверхности раздела расплав — газ, и почти никогда не возникает в расплаве. Это явление они объяснили влиянием поверхностного натяжения<sup>3</sup>.

Даувальтер<sup>4</sup> указывает: «кристаллические зародыши образуются не исключительно, но лишь предпочтительно на поверхностях раздела фаз, так как необходимая энергия для их возникновения частично получается ими за счет поверхностной энергии раздела фаз. Однако при подходящих условиях они возникают и в гомогенной массе, хотя преимущественно в местных неоднородностях».

Почти все специалисты по стеклу соглашаются с тем, что кристаллизация внутри стекла может происходить только на местных неоднородностях, т. е. на границах раздела фаз, и при перечислении границ фазового раздела, способных служить началом кристаллизации, называют также и пузыри. Такая кристаллизация у пузырей даже иллюстрируется фотографиями, которые, с нашей точки зрения, доказывают не то, что пузыри явились причиной кристаллизации, а как раз обратное: то, что кристаллизация явилась причиной появления пузырей.

Обратимся к фотографии, приведенной в книге Педдля «Пороки стекла»<sup>5</sup> (фиг. 61). На ней сфотографирован кусок стекла с боль-

<sup>1</sup> V. Grossman, Glass Industry, 1929, N 8.

<sup>2</sup> G. Morey, Journ. Americ. Ceramic Soc., 13, N 10, 1931.

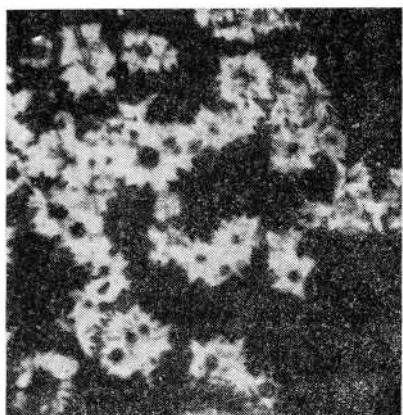
<sup>3</sup> А. П. Зак и С. И. Иоффе, Кристаллизация промышленных стекол, Гизлэгпром, 1937, стр. 60.

<sup>4</sup> А. Н. Даувальтер, «Стекло и керамика», 1955, № 3.

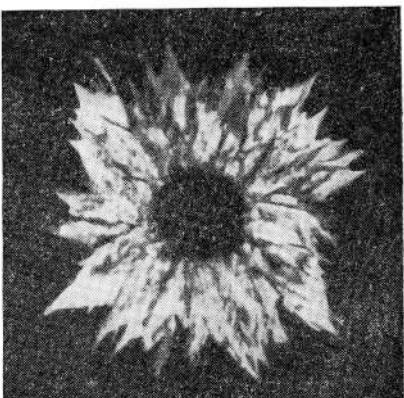
<sup>5</sup> C. Y. Peddle, „Defects in Glass“, London, „Glass Publications“, 1927.

шим количеством кристаллических образований силикатов бария. Почти каждому скоплению этих кристаллов сопутствует пузырек.

Так как условия кристаллизации во всех точках поверхности сферического пузыря одинаковы, то он должен быть окружен кристал-

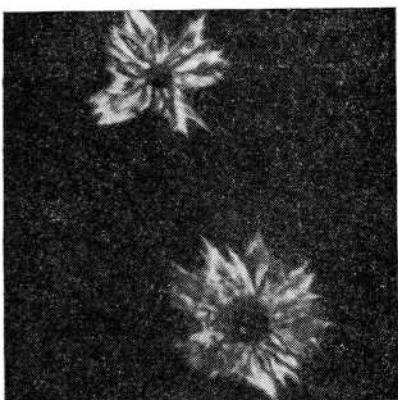


Фиг. 61. Выделение газовых пузырей при кристаллизации дисиликата бария.

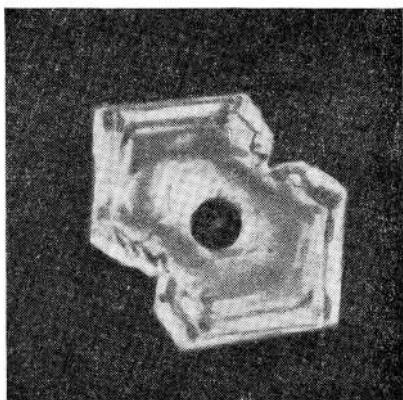


Фиг. 62. Выделение газовых пузырей при кристаллизации дисиликата бария.

лическим слоем со всех сторон, т. е. находиться внутри кристаллической сферы. Наличие правильного, хорошо различимого пузыря, без каких-либо нарушений на его поверхности, как бы лежащего поверх кристаллических скоплений, указывает на то, что этот пу-



Фиг. 63. Выделение газовых пузырей при кристаллизации дисиликата бария.

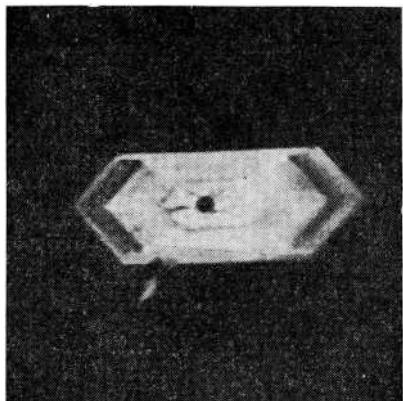


Фиг. 64. Выделение газовых пузырей при кристаллизации дисиликата бария.

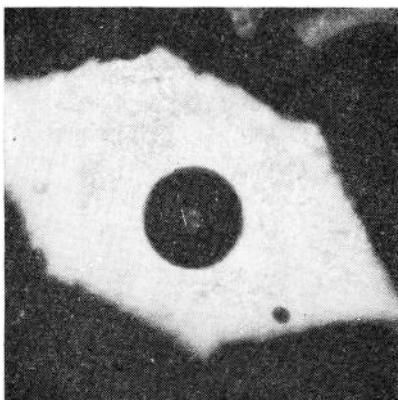
зырь участия в кристаллизации не принимал, а скорее всего сам образовался в результате кристаллизации стекла.

В такой же мере это предположение иллюстрируется фотографиями на фиг. 62—70.

И действительно, на практике оказалось, что ни в одном из изученных нами стекол, среди которых были стекла, содержащие громадное количество пузырей различных размеров даже при высокой



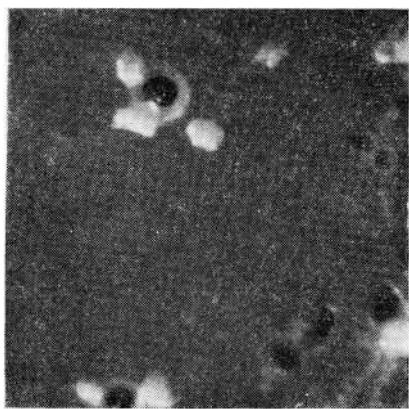
Фиг. 65. Выделение газовых пузырей при кристаллизации дисиликата бария.



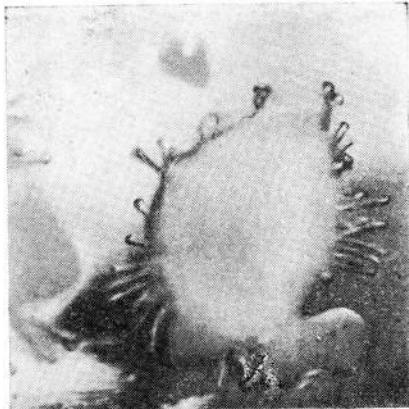
Фиг. 66. Выделение газового пузыря при кристаллизации  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

степени поверхностной кристаллизации, никаких следов расстекловывания у пузырей не наблюдалось.

Процесс выделения пузыря при кристаллизации стекла является вполне естественным, так как стекла содержат большие количества



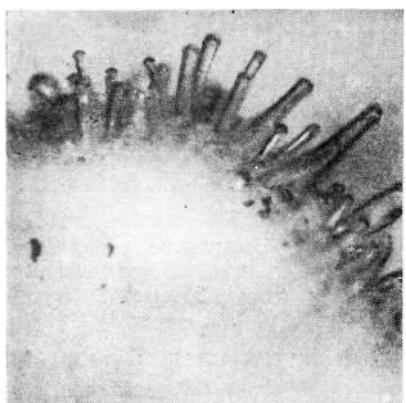
Фиг. 67. Выделение газовых пузырей при кристаллизации кристобалита.



Фиг. 68. Выделение газовых пузырей при кристаллизации фосфатов алюминия.

растворенных газов, которые в ходе кристаллизации выделяются в виде пузырей в связи с тем, что в кристаллическую решетку эти газы не входят.

Изучая кристаллизацию оптических стекол, наблюдаем различные случаи. Наиболее частой и наименее опасной (в отношении расстекловывания в производственных условиях) следует считать кристаллизацию, обнаруживаемую после студки стекла в горшке только на поверхности. При этом внутри стекла кристаллы не наблюдаются и после удаления поверхностного слоя стекло вполне годно. Но бывают случаи, когда в готовом стекле кристаллические образования в виде сферолитов, отдельных кристаллов или их скелетных форм располагаются по всей массе стекла, в связи с чем оно становится непригодным для изготовления оптических деталей.



Фиг. 69. Выделение газовых пузырей при кристаллизации фосфатов алюминия.



Фиг. 70. Выделение газовых пузырей при кристаллизации фосфатов алюминия.

Как же объяснить появление кристаллов в массе стекла?

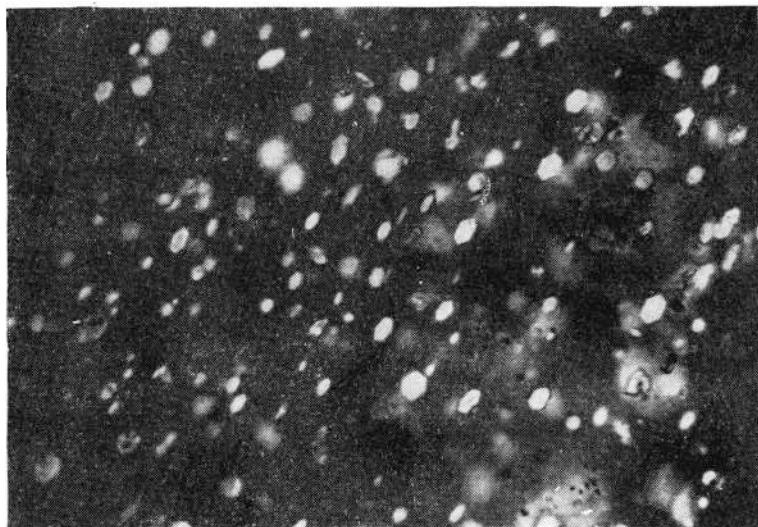
Во-первых, кристаллизация может произойти не на поверхности стекла, а внутри него. Это наблюдается при наличии в стеклах таких неоднородностей, как грубые свили и камни (шамотные, динасовые, шихтные), причем кристаллы образуются в стекле около указанных неоднородностей. Но большей частью кристаллы внутри стекла появляются в результате проникновения в расплав кристаллического слоя, образовавшегося первоначально на поверхности. Такое проникновение может происходить вследствие конвекционных потоков, перемешивания расплава, кристаллизационной дифференциации.

Рассмотрим это на нескольких примерах.

Иногда в готовом стекле содержатся более или менее значительные количества сферолитов, довольно равномерно распределенных в массе стекла. Наблюдения показывают, что они могли быть занесены внутрь стекла либо после их образования на поверхности (рис. 1, 5), либо в результате того, что при высоких температурах в массу стекла были увлечены размешиванием или ковекционными потоками обрывки кристаллической пленки, также образовавшейся на поверхности стекломассы. Впоследствии, при охлаждении стекла (в условиях возрастающей вязкости стекломассы) эти обрывки кри-

сталлической пленки явились центрами, из которых выросли сферолиты.

Очень своеобразный случай кристаллизации в производственных условиях наблюдался в течение длительного времени у ряда многобариевых стекол<sup>1</sup>. Кристаллы окисла сурьмы ( $Sb_mO_n$ ), имеющие форму шестиугольных пластинок размером от 3 до 40 мк, обнаруживались в готовом стекле, полученном методом охлаждения его в горшке в количестве до 100 000 шт. на килограмм стекла. При этом кристаллы сравнительно равномерно распределялись по всему стеклу (фиг. 71).



Фиг. 71. Кристаллизация  $Sb_mO_n$ .

Исследование производственных варок показало, что более интенсивное образование кристаллов  $Sb_mO_n$  наблюдается на границе стекло—керамика, стекло—атмосфера печи.

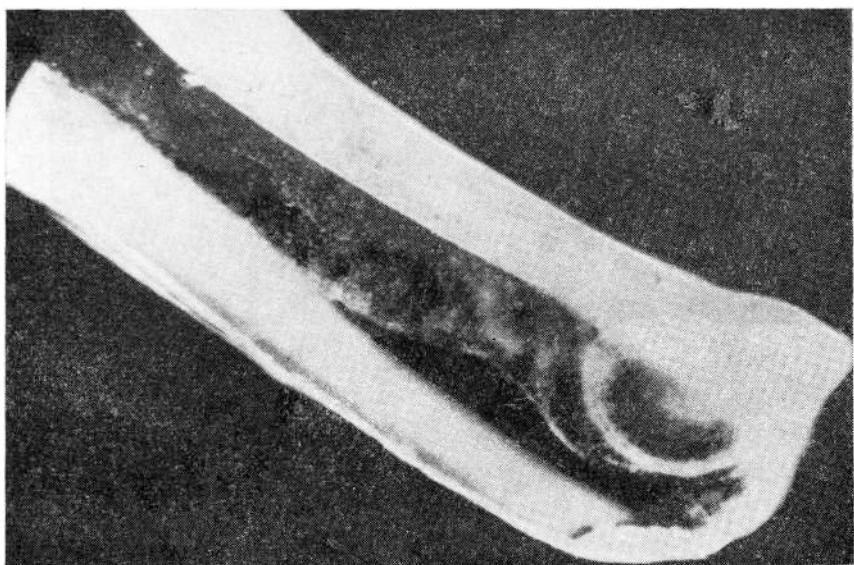
При лабораторном исследовании процесса кристаллизации этих стекол оказалось, что кристаллы образуются на поверхности стекла, а затем медленно оседают в расплавленной стекломассе. Фотография (фиг. 72) с достаточной убедительностью иллюстрирует процесс оседания кристаллических пленок.

Изучение процесса образования этих кристаллов в различных стеклах при введении в их состав  $Sb_2O_3$  показало, что в некоторых стеклах наблюдается «глубинная» кристаллизация, объясняющаяся кристаллизационной дифференциацией, в результате которой кристаллы, образовавшиеся на поверхности, могут тонуть в расплавленной стекломассе благодаря их более высокому удельному весу. Возможность такого потопления и его скорость несомненно должны

<sup>1</sup> Н. Г. Гуткина, «Оптико-механическая промышленность», 1957, № 6.

зависеть, кроме разности удельных весов кристаллов и расплава, от таких явлений, как поверхностное напряжение стекла, степень смачиваемости кристаллов этим стеклом и, особенно, вязкость стекла. Поэтому в стеклах, обладающих высокой вязкостью в области температур кристаллизации окисла сурьмы, наблюдается только поверхностная кристаллизация.

Как уже указывалось, при определении кристаллизационной способности некоторых стекол наблюдается, что верхняя температур-



Фиг. 72. Кристаллы Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стекле после кристаллизации в градиентной печи в течение 24 час.

ная граница кристаллизации на открытой поверхности образца бывает значительно выше, чем на нижней поверхности, соприкасающейся с дном платиновой лодочки. Это явление нами объяснялось селективной летучестью компонентов стекла, вследствие которой так изменялся состав поверхностного слоя образца, что повышалась его кристаллизационная способность.

Для экспериментальной проверки правильности нашего предположения было проведено исследование кристаллизации ряда стекол при температурах, превышающих их ликвидус (температура ликвидуса исследованных стекол 900—1000°) <sup>1</sup>.

При выполнении этой работы стеклянные штабики испытуемых стекол, помещенные в платиновые лодочки, выдерживались в печи при градиенте 600—1350° С в течение 6 и 24 час.

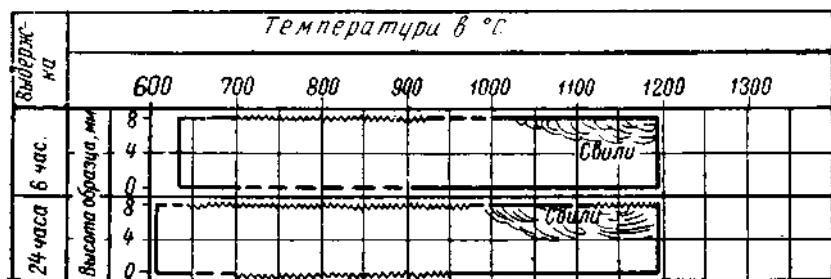
Результаты определения кристаллизационной способности одного из исследованных стекол даны на фиг. 73. Как видно из приведенной

<sup>1</sup> Е. Я. Мухин, «Оптико-механическая промышленность», 1958, № 10.

диаграммы, кристаллизация верхней поверхности образца в некоторых случаях имеет прерывистый характер.

В некоторых стеклах (экспозиция 24 часа) наблюдается перерыв кристаллизации в интервале температур от 950—1000° до 1100—1200°; затем с повышением температуры кристаллизация появляется вновь, т. е. в данном случае выше температуры ликвидуса стекла.

Как известно, температурой ликвидуса называется температура равновесия первичной кристаллической фазы с расплавом. Если изменения состава стекла в процессе его температурной обработки не происходит, то очевидно, что выше температуры ликвидуса кристаллическая фаза выделяться не может. Вторичное появление кристал-



Фиг. 73. Влияние селективной летучести компонентов стекол на их кристаллизационную способность.

лов выше температуры ликвидуса может быть обусловлено только изменением химического состава поверхности стекла.

Как видно из диаграммы, на нижней поверхности образцов стекол, соприкасающейся с дном платиновой лодочки, кристаллизации выше температуры ликвидуса не наблюдается.

Изменение состава поверхности стекла в исследованных стеклах подтверждается следующими наблюдениями. При просмотре образцов стекол на просвет у верхней их поверхности в области вторичного появления кристаллов наблюдается образование грубых свиляй, причем толщина засвиленной части с повышением температуры прогрессивно увеличивается (фиг. 73 и 74).

После 6-часовой экспозиции в части образца, находившейся при высоких температурах, у некоторых стекол наблюдается появление свиляй, но кристаллизация еще не наступает, вероятно, вследствие недостаточного изменения состава стекла, а также малой выдержки образцов при данных температурах. После 24-часовой экспозиции в части образца, находившейся при высоких температурах, у всех исследованных стекол наблюдается увеличение засвиленного участка и появление кристаллических образований на его поверхности.

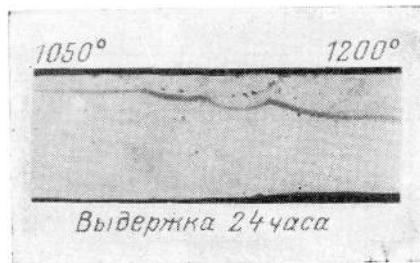
Таким образом, при борьбе с кристаллизацией стекол в условиях производства необходимо не только знать их кристаллизационную способность, но изучать также изменение ее в поверхностном слое стекломассы при высоких температурах. Это относится, в первую

очередь, к стеклам с резко выраженной селективной летучестью компонентов.

Многочисленные наблюдения характера кристаллизации стекол как в процессе их производства, так и при лабораторных исследованиях позволили сделать следующие выводы:

1. Кристаллизация во всех случаях преимущественно происходит на поверхностях раздела фаз.

2. В зависимости от состава стекла и типа сосуда, в котором производится опыт, кристаллизация может с большей легкостью происходить либо на поверхности раздела стенка сосуда—стекло, либо на поверхности раздела воздух—стекло.



Фиг. 74. Образование грубых складок у поверхности образца в результате селективной летучести компонентов стекла.

В случае стекол, обладающих селективной летучестью компонентов, наиболее интенсивная кристаллизация может наблюдаться на поверхности раздела газ (воздух) — стекло.

В случае стекол, взаимодействующих с материалом сосуда (например, керамического), кристаллизация может оказаться более интенсивной именно на поверхности раздела стенка сосуда—стекло.

Все эти факторы вместе с факторами поверхностного напряжения, большей энергии молекул поверхности и неравномерности силовых полей поверхностных слоев обычно действуют одновременно и потому их нельзя рассматривать оторванно друг от друга. Необходимо учитывать их влияние в совокупности. В тех случаях, когда какой-нибудь фактор оказывается превалирующим над другими, мы и наблюдаем более интенсивную кристаллизацию на той или иной границе раздела фаз.

3. Кристаллизация у пузырей, очевидно, может наблюдаться только как исключительный случай, а не как закономерное явление. То же самое можно сказать и о выделении кристаллов в массе стекла.

4. Нередко в закристаллизованном стекле отдельные кристаллы и сферолиты наблюдаются по всей его массе, а не только на поверхности.

С нашей точки зрения эти кристаллы также первоначально образовались на поверхностях раздела фаз, а затем уже были разнес-

сены по всей массе стекла либо за счет конвекционных потоков, либо вследствие перемешивания стекломассы, либо за счет кристаллизационной дифференциации. Последний процесс наблюдается, в частности, и при кристаллизации магматических горных пород.

5. Теоретически возможность кристаллизации реальных стекол во внутренних слоях при наличии кристаллитов не исключается. Но для ее осуществления, вероятно, требуется очень длительное время. В наших экспериментах время кристаллизации не превышало 200 час.

Кристаллизация в массе борносвинцовых и некоторых титановых стекол, а также стекол, окрашенных коллоидными красителями, представляется нам результатом разнесения кристаллов по всей массе стекол за счет тех или иных факторов, так как обычно кристаллы в этих стеклах располагаются потоками.

---

## *Глава IV*

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОНИЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ**

В том случае, когда кристаллизационная способность стекла невелика, обычно удается полностью избежать его кристаллизации в условиях производства. Этого достигают тем, что, пользуясь данными определения кристаллизационной способности, максимально, в пределах возможного, сокращают время пребывания стекла в температурном интервале его кристаллизации.

Но при большой кристаллизационной способности стекла не всегда можно получить стекло без кристаллических образований путем изменения температурно-временного режима производства. В этом случае необходимо понизить кристаллизационную способность стекла, что достигается соответствующим изменением его химического состава.

Как упоминалось ранее, главным препятствием при разработке и внедрении в производство новых стекол с нужными эксплуатационными свойствами (оптические константы, химическая устойчивость, коэффициент расширения и т. д.) является их высокая кристаллизационная способность. Необходимо также отметить, что целый ряд стекол, входящих в современные каталоги, имеют довольно большую кристаллизационную способность, вследствие чего случаи кристаллизации их в условиях производства не так уж редки.

Для понижения кристаллизационной способности стекол обычно применяется «метод проб», т. е. в составе стекла изменяется содержание различных компонентов, и определяется кристаллизационная способность полученных стекол, или просто производится опробование в полупроизводственных или производственных условиях. Затем из серий варок выбираются те составы, которые дают стекла, обладающие наименьшей кристаллизационной способностью и соответствующими эксплуатационными свойствами.

«Метод проб», т. е. отбор подходящего стекла из большого количества случайных экспериментов, конечно, ни в какой мере не является научным методом. Он не дает обоснования в выборе тех или других компонентов для понижения кристаллизационной способности стекла, не позволяет управлять процессом его кристаллизации и сознательно

находить необходимый оптимум состава стекла, т. е. с каждым экспериментом приближаться к заданной цели.

Рядом исследователей были сделаны попытки отказаться от «метода проб», и найти общие закономерности изменения кристаллизационной способности стекол с изменением их состава. Однако результаты этих работ обычно сводились к эмпирическим формулам, справедливым только для узкой группы 3-4-компонентных стекол.

Как уже упоминалось, Цшиммер и Дитцель показали, что для получения натриевокальциевокремнеземного стекла, наименее склонного к кристаллизации, необходимо так подобрать его состав, чтобы сумма  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$  была равна 26 вес. %.

Практические стекла отвечают или близки этому соотношению. Если на диаграмму тройной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  нанести составы этих практических стекол, то окажется, что все они лежат вдоль линии, примерно соответствующей  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} = 26\%$ .

Как указывалось ранее, А. П. Зак и С. И. Иоффе в работе «Кристаллизация промышленных стекол» приводят данные о влиянии добавок окиси магния и окиси алюминия на способность натриевокальциевосиликатных стекол к кристаллизации. Согласно этим данным, введение четвертого компонента в состав этих стекол настолько затрудняет установление каких-либо определенных закономерностей, что авторам пришлось ограничиться указаниями оптимальных количеств добавок компонентов, необходимых для получения наименее кристаллизующихся стекол.

Несомненно еще большие трудности возникают при борьбе с кристаллизацией оптических стекол, обычно относящихся к сложным поликомпонентным системам. По этому вопросу в литературе имеются только отрывочные сведения о влиянии тех или других компонентов на кристаллизационную способность указанных стекол; причем не приводится никаких эмпирических формул или правил, связывающих состав хотя бы некоторых групп оптических стекол с их кристаллизационной способностью.

Первой попыткой найти общие закономерности, управляющие процессом кристаллизации стекол и позволяющие отыскать рациональные пути изменения их состава с целью понижения кристаллизационной способности, являются работы К. Г. Куманина и Е. Я. Мухина по изучению влияния добавок различных компонентов на кристаллизацию ряда основных групп оптического стекла. Работа была выполнена в 1938—1939 гг.

Определение кристаллизационной способности стекол производилось авторами полтермическим методом, и, что существенно, в исследуемых стеклах изучались выделяющиеся кристаллические фазы. Это позволяло связать наблюдаемые изменения кристаллизационной способности с положением составов стекол в полях гетерогенного равновесия. Существование такой связи вполне естественно, так как в процессе кристаллизации стекло переходит из метастабильного в равновесное состояние.

В процессе исследования сперва определялась кристаллизационная способность оптического стекла, взятого в качестве исходного,

и посредством кристаллооптического анализа устанавливалась природа первичной кристаллической фазы. Затем к составу исходного стекла делались поочередно добавки различных компонентов. Опытные стекла, полученные в результате лабораторных варок, кристаллизовались в градиентной печи и определялась их кристаллизационная способность и состав первичной кристаллической фазы.

В результате было установлено, что «минимум кристаллизационной способности какого-либо расплава совпадает с тем моментом, когда из него в качестве первой генерации выделяются одновременно два или несколько видов кристаллов»<sup>1</sup>.

На основании этого правила был предложен метод понижения кристаллизационной способности стекол путем перемещения состава стекла на ближайшую «пограничную линию». В указанной статье далее говорится: «После определения состава первой фазы можно приступить к перемещению состава стекла на ближайшую пограничную линию. Осуществить это можно либо при помощи добавки любого окисла, не входящего в состав первой фазы, либо путем уменьшения содержания окисла, входящего в состав первой фазы».

Этот метод успешно использован для понижения кристаллизационной способности ряда оптических стекол, так как он применим не только для изученных систем, но также для неисследованных поликомпонентных систем, к которым в большинстве случаев относятся оптические стекла. Несмотря на то, что указанные правило и метод понижения кристаллизационной способности стекол оказались в ряде случаев практически полезными, однако в процессе дальнейшей работы по изучению кристаллизации стекол они были подвергнуты нами существенному уточнению и дополнению.

В результате работ по определению кристаллизационной способности стекол, а также исследованию ряда стеклообразующих систем удалось установить следующее:

1. Минимум кристаллизационной способности для стекол, составы которых лежат на границе фазовых полей, наблюдается только в том случае, если эти кристаллические фазы имеют *различный химический состав*.

Так, составы стекол силикатных систем, лежащие на границе между полиморфными модификациями кремнезема (например, кварц-тридимит, тридимит-кристобалит), не соответствуют минимуму кристаллизационной способности. Кристаллизационная способность стекол продолжает прогрессивно понижаться по мере уменьшения кремнезема в их составе, вплоть до полей кристаллизации фаз другого химического состава.

2. Изменение кристаллизационной способности стекол, лежащих в поле данной кристаллической фазы, тесно связано с концентрацией химического соединения, соответствующего этой фазе. Для полей кристаллизации химических соединений, плавящихся конгруэнтно, как правило, максимум кристаллизационной способности соответствует составу соединения. Для стекол других составов в этом же

<sup>1</sup> К. Г. Куманин и Е. Я. Мухин, «Оптико-механическая промышленность», 1947, № 1.

поле кристаллизации кристаллизационная способность непрерывно понижается по мере уменьшения концентрации этого соединения, т. е. в направлении от данного соединения к границам с полями кристаллизации других соединений.

3. При изменении состава исходного стекла в пределах поля кристаллизации его первичной кристаллической фазы наблюдается следующее изменение кристаллизационной способности.

а) Введение постепенно увеличивающихся добавок любого компонента, *не входящего* в состав первичной кристаллической фазы, приводит к понижению кристаллизационной способности стекла, так как уменьшается концентрация химического соединения, соответствующего этой первичной кристаллической фазе, и состав перемещается к области совместной кристаллизации различных фаз.

б) Уменьшение содержания компонента, *входящего* в состав первичной кристаллической фазы стекла, понижает его кристаллизационную способность в том случае, если эта первичная фаза является данным компонентом.

Если первичная фаза — соединение компонентов, то уменьшение в составе стекла одного из компонентов, входящих в состав первичной фазы, не всегда приводит к понижению кристаллизационной способности стекла, а только в том случае, если при этом состав стекла будет перемещаться к области совместной кристаллизации различных фаз. В противном случае кристаллизационная способность возрастает.

Рассмотрим это на примере двойной системы  $A-B$ , имеющей соединение  $AB$  (фиг. 75).

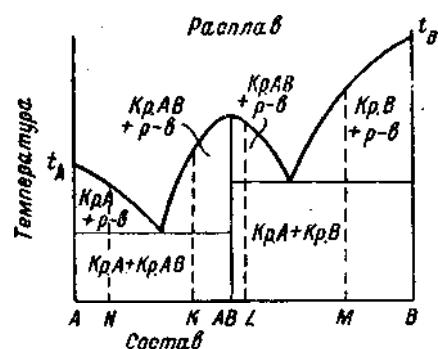
*I случай.* Исходное стекло состава  $K$  лежит в поле кристаллизации соединения  $AB$ .

Уменьшение в составе стекла содержания компонента  $B$ , входящего в состав соединения (в пределах поля кристаллизации  $AB$ ), действительно приводит к понижению кристаллизационной способности стекла, так как перемещает его состав к области совместной кристаллизации фаз  $A$  и  $AB$ .

Уменьшение в этом стекле компонента  $A$ , также входящего в состав соединения, может привести к повышению кристаллизационной способности стекла, так как до известных пределов перемещает его состав к составу соединения  $AB$ .

*II случай.* Исходное стекло состава  $L$  также лежит в поле кристаллизации соединения  $AB$ .

Рассуждая аналогично прерывшему случаю, нетрудно убедиться, что уменьшение содержания компонента  $A$  приводит к понижению кристаллизационной способности стекла, а уменьшение содер-



Фиг. 75.

жания компонента  $B$  может привести к повышению кристаллизационной способности стекла.

*III случай.* Исходное стекло соответствует составу соединения  $AB$ .

В этом случае уменьшение в составе стекла, в пределах поля кристаллизации  $AB$ , любого из входящих в состав соединения компонентов (как  $A$ , так и  $B$ ) приводит к понижению кристаллизационной способности, так как смещает состав стекла либо к области совместной кристаллизации фаз  $A$  и  $AB$ , либо к области совместной кристаллизации фаз  $AB$  и  $B$ .

*IV случай.* Исходное стекло состава  $M$  лежит в поле кристаллизации компонента  $B$ .

В этом случае уменьшение содержания компонента  $B$  (в пределах его поля кристаллизации) приводит к уменьшению кристаллизационной способности стекла, так как смещает состав стекла к области совместной кристаллизации фаз  $B$  и  $AB$ .

*V случай.* Исходное стекло состава  $N$  лежит в поле кристаллизации компонента  $A$ .

Уменьшение содержания этого компонента в составе стекла, аналогично предыдущему случаю, приводит к понижению его кристаллизационной способности.

в) Уменьшение содержания всех компонентов, входящих в состав первичной кристаллической фазы в молекулярном соотношении, соответствующем данному соединению, понижает кристаллизационную способность стекла, так как в этом случае уменьшается концентрация этого соединения и состав перемещается к области совместной кристаллизации фаз. Это относится к стеклам, состав которых не соответствует составу первичной кристаллической фазы.

4. Если путем изменения в составе исходного стекла содержания какого-либо компонента, переводим стекло в поле кристаллизации фазы иного химического состава, то это указывает на следующее:

а) Изменением содержания данного компонента в составе исходного стекла может быть понижена его кристаллизационная способность.

б) Абсолютная величина изменения состава уже превзошла необходимый оптимум, нужный для понижения кристаллизационной способности исходного стекла.

Правило понижения кристаллизационной способности на границе фазовых полей наиболее подробно проверено только для соединений, плавящихся конгруэнтно. Что касается инконгруэнтно плавящихся соединений, для них имеются только предварительные данные, которые требуют дальнейшей экспериментальной проверки.

Но хотя еще и нет систематических работ по изменению кристаллизационной способности стекол, лежащих в полях кристаллизации инконгруэнтно плавящихся соединений, все же на основании ряда отдельных наблюдений, полученных при исследованиях стеклообразующихся систем и производственных стекол, можно сделать следующие предварительные выводы.

Минимум кристаллизационной способности наблюдается на границе поля кристаллизации инконгруэнтно плавящегося соединения

с полями кристаллизации других фаз только на тех границах, где имеется минимум температуры ликвидуса.

Таким образом, на границе с полем кристаллизации того соединения, в поле которого лежит данное инконгруэнтно плавящееся соединение, четкого минимума кристаллизационной способности не наблюдается.

Рассмотрим это на примере двойной системы  $A-B$ , с соединением  $AB$ , плавящимся инконгруэнтно (фиг. 76).

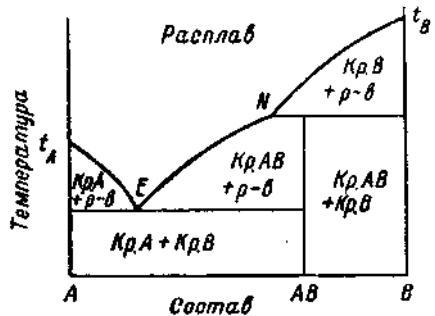
Соединение  $AB$  находится в поле кристаллизации компонента  $B$ . На границе полей  $B$  и  $AB$  для состава  $N$  нет четкого минимума кристаллизационной способности. Минимум кристаллизационной способности находится в точке  $E$  (где имеется минимум температуры ликвидуса) на границе полей  $A$  и  $AB$ .

Из всего сказанного следует: физико-химический метод понижения кристаллизационной способности стекол основан на том, что кристаллизационная способность при изменении состава стекол уменьшается в направлении от соединений к границам полей кристаллизации фаз.

Ряд авторов, в том числе Тамман<sup>1</sup>, еще ранее упоминали о трудности кристаллизации эвтектик; однако необходимо учесть, что в практических поликомпонентных стеклах вероятность попадания состава в точку какой-либо эвтектики чрезвычайно мала. Поэтому изменить состав стекла в целях понижения его кристаллизационной способности путем нахождения эвтектического состава практически невозможно.

Правило понижения кристаллизационной способности на «пограничной линии» между двумя полями кристаллизации, как мы видели, уже нашло практическое применение, так как в большей мере позволяет варьировать состав стекла, имеющего пониженную кристаллизационную способность (так, например, для стекол тройных систем это будут не только эвтектики, но и участки составов системы, соответствующие или примыкающие к линиям совместной кристаллизации двух фаз).

Но нужно сказать, что при понижении кристаллизационной способности оптических стекол, относящихся, как правило, к поликомпонентным системам, довольно редко можно привести состав к «пограничной линии» между полями кристаллизации, так как вероятность этого невелика. Как показывает опыт, в этом и нет необходимости, так как кристаллизационная способность стекол понижается по мере приближения их составов к тем участкам системы, где при кристаллизации стекол одновременно выделяются две или несколько фаз, а это в поликомпонентных системах необязательно яв-



Фиг. 76.

<sup>1</sup> Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1933.

ляется «пограничной линией». Действительно, только в тройных системах граница между полями кристаллизации двух фаз выражается линией, в четверной системе — это уже поверхность, в пятерной — объем. Поэтому правильнее говорить, что кристаллизационная способность стекол понижается не на «пограничной линии», а в области совместной кристаллизации фаз различного химического состава.

В поликомпонентных системах в значительной мере можно варьировать состав стекла, причем последний остается в области совместной кристаллизации различных фаз или вблизи от нее.

Этим, очевидно, и объясняется тот факт, что имеется реальная возможность понижать кристаллизационную способность стекол.

Таким образом, правило понижения кристаллизационной способности стекол в областях совместной кристаллизации фаз показывает, что не только перемещением состава поликомпонентного стекла в эвтектику или на пограничную линию можно понизить его кристаллизационную способность. Для этого достаточно так изменить его состав, чтобы он находился в области совместной кристаллизации фаз различного химического состава или был близок к ней.

На основании рассмотренных выше положений правило минимальной кристаллизационной способности в областях совместной кристаллизации фаз различного химического состава следует формулировать так:

*В стеклообразующих системах, в пределах поля кристаллизации данного соединения (в общем случае для соединения, плавящегося конгруэнтно), максимальной кристаллизационной способностью будет обладать стекло, соответствующее составу соединения. Для стекол других составов в этом же поле кристаллизации наблюдается прогрессивное уменьшение кристаллизационной способности по мере удаления их составов от состава соединения. Кристаллизационная способность достигает минимума в областях совместной кристаллизации данного соединения с соединениями других химических составов.*

Физико-химический метод понижения кристаллизационной способности стекол, основанный на этом правиле, заключается в следующем.

Для понижения кристаллизационной способности стекла необходимо:

А. Если известна диаграмма равновесия системы, к которой относится исходное стекло, — сместить его состав к области совместной кристаллизации фаз различного химического состава, пользуясь данными диаграммы равновесия.

Б. Если неизвестна диаграмма равновесия, но состав первичной кристаллической фазы определен, изменить состав стекла таким образом, чтобы он сместился в направлении к области совместной кристаллизации фаз различного химического состава.

Этого можно достигнуть несколькими путями:

а) Вводить в состав стекла или увеличивать содержание любого компонента, не входящего в состав его первичной кристаллической фазы.

б) Если первичная кристаллическая фаза — компонент, уменьшать его содержание в стекле.

в) Если первичная кристаллическая фаза — соединение компонентов, то уменьшать содержание всех компонентов<sup>1</sup>, входящих в состав этой фазы, в молекулярном соотношении, соответствующем данному соединению.

В. Если неизвестна диаграмма равновесия и не может быть определен состав первичной кристаллической фазы, то для понижения кристаллизационной способности нужно вводить в состав стекла новый компонент, не входящий в состав исходного стекла, так как, естественно, он будет компонентом, не входящим в состав первичной фазы.

После каждого изменения состава стекла нужно определить его кристаллизационную способность и состав первичной кристаллической фазы. Если кристаллизационная способность полученного стекла все же еще велика, то для дальнейшего ее понижения необходимо учесть состав перичной кристаллической фазы:

а) Состав первичной фазы тот же, что и в исходном стекле. Это указывает, что произведенное изменение в составе стекла еще недостаточно.

б) Состав первичной фазы иной, чем в исходном стекле. Это указывает, что произведенное изменение в составе стекла велико, т. е. перейден оптимум состава, необходимый для получения минимальной кристаллизационной способности.

В первом случае надо продолжать изменение состава в том же направлении; во втором — в обратном направлении, до тех пор, пока не будет понижена кристаллизационная способность стекла до требуемой степени.

Если минимальная кристаллизационная способность, которой можно добиться изменением в составе стекла содержания выбранного для этой цели компонента (т. е., приведя состав стекла к области одновременной кристаллизации двух различных фаз), еще остается достаточно большой, то кристаллизационную способность полученного стекла можно продолжать понижать действием какого-либо другого компонента, выбранного согласно указанным выше правилам. При этом состав стекла будет смещаться к области совместной кристаллизации трех фаз, вследствие чего кристаллизационная способность будет понижаться.

<sup>1</sup> В случае невозможности по тем или другим причинам изменять содержание всех компонентов, входящих в состав первичной фазы, при условии знания диаграммы равновесия соответствующей системы можно понизить кристаллизационную способность путем изменения содержания одного или некоторых компонентов, из входящих в состав первичной фазы, путем перемещения состава стекла к области совместной кристаллизации фаз. Если диаграмма равновесия неизвестна, то возможность понижения кристаллизационной способности изменением содержания одного или некоторых компонентов выясняется опытным путем.

Пользуясь предлагаемым методом понижения кристаллизационной способности стекол, следует помнить, что нет необходимости обязательно добиваться совместной кристаллизации фаз. Часто бывает достаточно несколько сместить состав стекла по направлению к области совместной кристаллизации двух или нескольких фаз и при этом получить стекло, настолько слабо кристаллизующееся, что оно не будет расстекловываться в производственных условиях. В таких случаях нет необходимости в дальнейшем изменении состава стекла, так как это может привести к нежелательным изменениям других его свойств.

При понижении кристаллизационной способности производственных стекол приходится считаться с тем обстоятельством, что полученное стекло должно обладать требуемыми эксплуатационными свойствами. Поэтому далеко не безразлично, каким компонентом понижать кристаллизационную способность стекла.

Обычно это достигается действием не одного, а двух или еще большего числа компонентов.

Преимущество изложенного здесь физико-химического метода понижения кристаллизационной способности стекол состоит в том, что он в отличие от «метода проб» дает обоснование в выборе тех или иных компонентов для понижения кристаллизационной способности стекла, позволяет управлять процессом его кристаллизации и сознательно находить оптимум состава стекла.

Метод может быть применен как для понижения кристаллизационной способности стекол, относящихся к системам, диаграммы равновесия которых известны, так и для понижения кристаллизационной способности стекол, относящихся к еще неизученным поликомпонентным системам.

---

## *Глава V*

### **МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФАЗ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ**

Как было установлено, для того чтобы управлять кристаллизационной способностью стекла, необходимо знать химический состав первичной фазы, выделяющейся в процессе его кристаллизации.

Имеющиеся методы нахождения химического состава таких кристаллических фаз можно разделить на две группы.

1) Методы непосредственного определения состава исследуемой фазы путем химического или физико-химического анализа.

2) Методы сравнения исследуемой фазы с известными кристаллическими фазами, состав которых был ранее установлен.

Приведем некоторые методы, применяемые для указанных определений.

### **МЕТОДЫ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ**

При определении химического состава фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол, исследователь часто находится в большом затруднении, так как методы сравнения не дают прямого ответа на вопрос о химическом составе фазы и позволяют определить его только в том случае, если характеристики этой фазы известны и имеются в специальной справочной литературе. Таким образом, эти методы могут применяться только как сравнительные для сопоставления с кристаллическими фазами, состав которых уже известен.

Но часто при исследованиях стекол, в большинстве своем очень сложных по составу и относящихся к неизученным поликомпонентным системам, приходится встречаться с фазами, состав которых неизвестен, и методом сравнения не может быть определен.

В этом случае возникает необходимость применения методов непосредственного определения состава исследуемой кристаллической фазы.

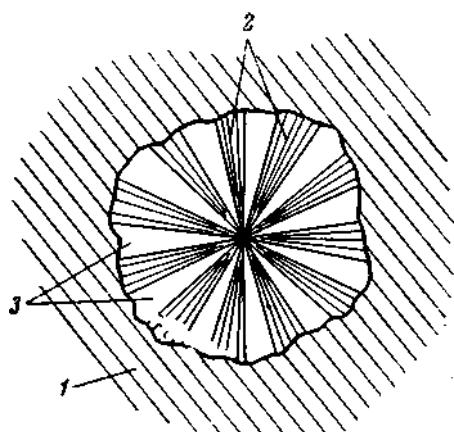
К таким методам относятся: химический анализ и изучение физико-химических равновесий соответствующих систем.

Химический анализ кристаллической фазы, выделяющейся из стекла, чрезвычайно труден, так как количество этой фазы чаще всего бывает мало, отделить ее полностью от стекла почти невозможно и

это обстоятельство может привести к грубым ошибкам. Кеппелер, а также и И. Ф. Пономарев<sup>1</sup> пришли в свое время к выводу, что кристаллы и стекло, из которого они выделились, всегда имеют одинаковый химический состав.

Такое заблуждение объясняется тем, что упомянутые выше авторы основывались на химическом анализе сферолитов.

Д. С. Белянкин<sup>2</sup>, проведя подробное исследование природы сферолитов, показал, что они являются «замкнутыми на себя системами, генетически изолированными от окружающей их массы нормального стекла».



Фиг. 77. Схематическое изображение сферолита.  
1—стекло, окружающее сферолит, 2—кристаллы сферолита, 3—внутрисферолитовое стекло.

<sup>1</sup>—стекло, окружающее сферолит, 2—кристаллы сферолита, 3—внутрисферолитовое стекло.

лившегося кристалла стекло обеднено именно теми компонентами, которые входят в состав кристалла.

До настоящего времени почти единственным методом, дающим ответ о составе кристаллической фазы в стеклах, является метод исследования диаграмм равновесия соответствующих систем.

Посредством термического анализа в сочетании с кристаллооптическим исследованием фаз обычно находят температурные максимумы, которые на диаграмме составов соответствуют определенным химическим соединениям. Именно таким способом установлены составы большинства кристаллических фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол.

Этот метод определения состава кристаллических фаз следует признать наиболее правильным. Его недостатком является очень

<sup>1</sup> И. Ф. Пономарев, «Стеклообразное состояние и расстекловывание», сб. «Строение стекла», 1933, стр. 67—69.

<sup>2</sup> Д. С. Белянкин, Труды Петрографического института АН СССР, изд. АН СССР, 1933, вып. 4, стр. 5—20.

<sup>3</sup> М. А. Беэбородов, Камни и свили в стекле, Промстройиздат, 1953.

<sup>4</sup> Hans Gebsen-Marwedel, Glastech. Ber., 1952, 25 [5], 140—142.

<sup>5</sup> Hans Gebsen-Marwedel, Sprechsaal Keramic—Glass—Email!, 1954, 87, N 10.

На фиг. 77 показано схематическое изображение сферолита<sup>3</sup>. В окружающем стекле 1 находится сферолит, состоящий из кристаллов 2 и внутрисферолитового стекла 3. Внутрисферолитовое стекло обеднено именно тем компонентом (или тем соединением), который выделился в виде кристаллов, так как внесферолитовое стекло в образовании сферолита не участвовало. Поэтому химические составы сферолита в целом и окружающего стекла одинаковы.

Г. Иебсен-Марведель<sup>4,5</sup> указывает на то, что в непосредственной близости от выделившегося кристалла стекло обеднено именно теми компонентами,

большая трудоемкость — требуется изучить значительное количество систем, прежде чем будет установлен состав кристаллических фаз, выделяющихся в поликомпонентных системах, к которым относятся составы практических стекол.

Для решения вопроса о составе первичных кристаллических фаз значительно более простыми и более быстрыми, чем последовательное изучение всех диаграмм равновесия соответствующих систем, являются «метод максимальной кристаллизации» и «метод исключений компонентов», разработанные нами и опробованные на практических стеклах.

Эти методы, не претендуя на универсальность, в ряде случаев могут быть с успехом применены для определения химического состава кристаллических фаз, выделяющихся в стеклах.

В основе метода максимальной кристаллизации лежит правило о понижении кристаллизационной способности стекол в области совместной кристаллизации фаз (эвтектика, эвтектические линии, эвтектические области), которое было рассмотрено в гл. IV. Исходя из этого правила, можно сделать заключение, что в пределах поля кристаллизации данного соединения (в общем случае для соединения, плавящегося конгруэнтно) независимо от компонентности системы кристаллизационная способность стекол будет прогрессивно уменьшаться по мере удаления их составов от состава соединения к полям кристаллизации других фаз. При этом одновременно будут понижаться температуры ликвидуса и будет уменьшаться количества данной кристаллической фазы, выделяющейся из стекла в процессе его кристаллизации.

Если справедливо приведенное выше положение, проверенное в течение многих лет на большом количестве исследованных стекол, то справедливым будет и следующее заключение. В пределах поля кристаллизации данной кристаллической фазы независимо от компонентности системы по мере приближения составов стекол к составу соединения, соответствующего этой фазе, кристаллизационная способность стекол будет возрастать, температура ликвидуса повышаться и при равновесной кристаллизации стекла количество этой кристаллической фазы будет увеличиваться.

Таким образом, если имеется поликомпонентное стекло с выделившемся в нем в виде первичной кристаллической фазы неизвестным соединением, то можно постепенно подойти к составу этого соединения. При условии, что стекло остается в том же поле кристаллизации, этого можно достигнуть, уменьшая число компонентов в стекле или изменяя состав данного стекла, частично заменяя один компонент другим. В пределах данного поля кристаллизации соединение (плавящееся конгруэнтно) будет иметь наиболее высокую температуру, наибольшую кристаллизационную способность соответствующего ему стекла, и при полной его кристаллизации будет выделяться только одна кристаллическая фаза.

С помощью метода максимальной кристаллизации удалось в ряде случаев установить составы неизвестных кристаллических фаз, выделяющихся в стеклах.

Метод исключений состоит в поочередном полном изъятии компонентов из состава стекла, при кристаллизации которого выделяется определяемая фаза.

Если при изъятии того или иного компонента из состава стекла, интересующая нас фаза продолжает выделяться в виде первичной, вторичной или любой из последующих фаз, то это указывает на то, что изъятый компонент не входит в ее состав.

Поочередно исключая то один, то другой компонент, можно установить, какие же из них могут входить в состав определяемой фазы.

Для окончательного установления компонентов этой фазы в состав исходного стекла вводят постепенно увеличивающиеся добавки каждого из этих компонентов в отдельности. Если при этом будет возрастать кристаллизационная способность стекла, повышаться температура ликвидуса и увеличиваться (при равновесной кристаллизации стекла) количество изучаемой кристаллической фазы, то компонент входит в ее состав. Знание компонентов, входящих в состав выделяющейся из стекла кристаллической фазы, как известно, является достаточным для изменения состава стекла в целях понижения его кристаллизационной способности, даже без установления точного химического состава фазы.

Если необходимо точно установить химическую формулу соединения, то, зная компоненты, входящие в состав фазы, сделать это не так трудно, применяя «метод максимальной кристаллизации», описанный выше.

Таким образом, два указанных метода при определении химического состава кристаллических фаз могут взаимно дополнять друг друга.

## МЕТОДЫ СРАВНЕНИЯ

Из методов сравнения наибольшее значение имеют кристаллооптический и рентгеноструктурный, причем практически наиболее распространенным является первый, так как он доступен значительному кругу исследователей, не требует сложной и дорогостоящей аппаратуры, дает возможность довольно быстро получить для изучаемой кристаллической фазы необходимые оптические данные, достаточные для определения ее химического состава по соответствующим справочным таблицам.

Рентгеновский метод в настоящее время применяется значительно реже, так как требует дорогостоящих рентгеновских установок, а полученные рентгенограммы нуждаются в специальной расшифровке.

Из других методов сравнения можно указать на электронографической и метод инфракрасной спектроскопии<sup>1</sup>, но применение их так же, как и рентгеноструктурного, связано с использованием

<sup>1</sup> В. А. Флоринская и Р. С. Печевкина, «Оптика и спектроскопия», т. I, вып. 5, 1956.

сложной аппаратуры, требует специальной подготовки экспериментатора. Кроме того, еще недостаточно разработаны приемы исследования кристаллических фаз в стеклах и не подготовлен материал, нужный для составления справочных таблиц, необходимых для применения электронографии и инфракрасной спектроскопии в методах сравнения.

Поэтому мы считаем нужным дать хотя бы краткое описание кристаллооптического метода, как наиболее распространенного при определении состава фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол.

### Определение кристаллических фаз в стеклах кристаллооптическим методом

Для ознакомления с кристаллооптическим методом даже в общих чертах необходимо иметь хотя бы элементарные знания по кристаллографии (особенно кристаллооптике), а также получить сведения об устройстве и эксплуатации поляризационного микроскопа и некоторых других оптических приборов, применяемых при указанном методе исследования кристаллического вещества:

Ниже приводится минимум сведений, необходимых тем работникам, которые, не являясь специалистами в области кристаллооптических исследований, нуждаются в использовании кристаллооптического метода для определения состава фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол.

Для подробного ознакомления с этим методом, в случае необходимости получения большей специализации, можем рекомендовать книги С. М. Попова и И. И. Шафрановского, В. Н. Лодочникова, В. Б. Татарского и Г. Б. Бокий (см. список литературы).

### Элементы кристаллографии

Кристаллография — наука о кристаллическом веществе, об истинно твердом состоянии материи.

Кристаллическое вещество характеризуется закономерным расположением в пространстве всех составляющих его частиц (атомов, ионов и т. д.) в виде так называемой пространственной решетки. В аморфном веществе в отличие от кристаллического такого закономерного расположения частиц не наблюдается.

Эта особенность внутреннего строения кристаллического вещества определяет его основные свойства, а именно: однородность, анизотропность (изменение физических свойств с изменением направления) и способность самоограняться. Последнее свойство заключается в том, что вещество в процессе кристаллизации, например из пересыщенного раствора, и при отсутствии механических препятствий для своего роста (стенки сосуда, в котором происходит кристаллизация, соприкосновение с другими кристаллами и т. п.) образуется в виде правильного многогранника. Эта правильность внешнего строения кристалла является результатом правильности, симметричности его структуры.

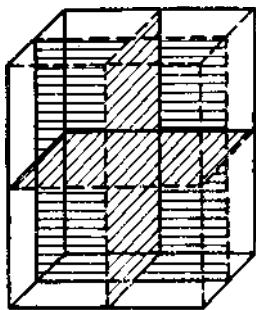
Таким образом, изучая внешнюю форму кристалла, мы по этой форме можем судить и о его внутреннем строении, которое, как известно, связано со свойствами вещества.

Кристаллы различных веществ часто по внешнему виду настолько сильно отличаются друг от друга, что делается возможным по форме кристаллов (обычно в сочетании с наблюдением некоторых других свойств) довольно просто определять их химический состав. Вот почему изучению формы (и симметрии) кристаллических многогранников уделяется большое внимание. Это имеет особое значение при определении состава кристаллических фаз в стеклах, так как в процессе расстекловывания они нередко выделяются в виде правильно образованных кристаллов.

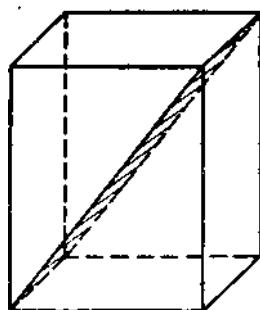
### Симметрия кристаллических многогранников

Внешняя форма кристалла создается элементами ограничения, т. е. гранями, ребрами, вершинами, двугранными и многогранными углами. Симметричное расположение элементов ограничения создает правильность кристаллического многогранника.

Таким образом, симметрия (соподразмерность) кристалла заключается в правильном расположении его элементов ограничения. Такое



Фиг. 78.



Фиг. 79.

правильное, закономерное расположение может наблюдаться по отношению к некоторым геометрическим элементам (плоскости, линии, точке), которые мы мысленно представляем в кристаллическом многограннике. Эти элементы называются *элементами симметрии*.

1) *Плоскостью симметрии* называется такая плоскость, которая рассекает кристаллический многогранник на две зеркально равные части.

Зеркально равными частями называются такие, которые представляют как бы зеркальное изображение одна другой.

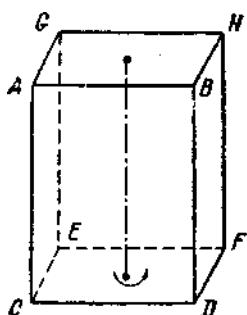
На фиг. 78 заштрихованы три плоскости симметрии, которые могут быть проведены в данном многограннике. На фиг. 79 заштрихована плоскость, которая не является плоскостью симметрии, так как рассекает многогранник только на равные, а не на зеркально равные части.

Плоскость симметрии обозначается буквой *P* (например, многогранник, изображенный на фиг. 78, имеет *3P*).

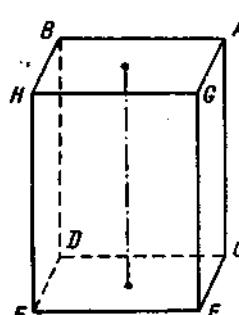
2) *Осью симметрии* называется такое направление (линия) в кристаллическом многограннике, при вращении многогранника вокруг которой, как вокруг оси, он периодически сам с собою совмещается, т. е. принимает такое положение в пространстве, которое ничем нельзя отличить от исходного.

На фиг. 80 штрих-пунктиром обозначена ось симметрии, при вращении вокруг которой на некоторый угол (в данном случае  $180^\circ$ ), многогранник сам с собою совместится, что и показано на фиг. 81. В данном многограннике содержатся три таких оси (фиг. 82).

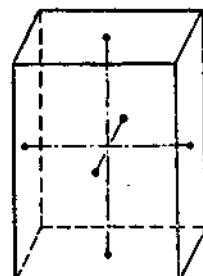
Количество совмещений при повороте многогранника вокруг оси симметрии на  $360^\circ$  называется *порядком оси*. Как нетрудно убедиться, все три оси симметрии — второго порядка.



Фиг. 80.



Фиг. 81.



Фиг. 82.

В кристаллических многогранниках могут встречаться оси симметрии следующих порядков: второго, третьего, четвертого и шестого.

Так, например, на фиг. 83 изображен многогранник, имеющий одну ось симметрии четвертого порядка (жирная черная линия) и четыре оси второго порядка (штрих-пунктир).

Ось симметрии обозначается буквой  $L_n$ , где  $n$  — порядок оси, т. е. 2, 3, 4, 6.

Например, многогранник, изображенный на фиг. 82, имеет  $3L_2$ , а на фиг. 83 —  $L_4L_2$ .

3) *Центром симметрии* называется такая точка в кристаллическом многограннике, в которой пересекаются и делятся ею пополам все прямые, соединяющие соответствующие точки противоположных сторон многогранника.

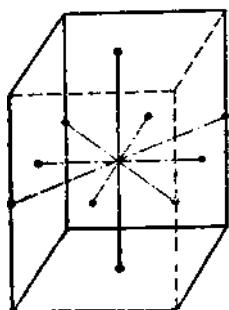
В многограннике, изображенном на фиг. 84, имеется центр симметрии (точка  $C$ ).

Установление наличия в кристаллическом многограннике центра симметрии обычно производится по следующему признаку: если многогранник имеет центр симметрии, то для каждой его грани имеется ей равная и параллельная грань.

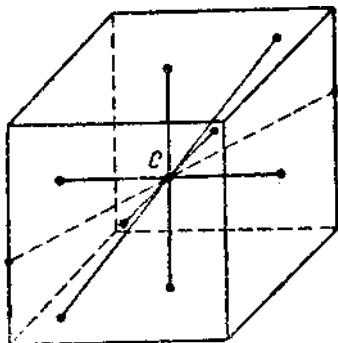
На фиг. 85 и 86 изображены многогранники, имеющие центр симметрии, а на фиг. 87 и 88, не имеющие центра симметрии.

Центр симметрии обозначается буквой  $C$ .

Для того чтобы научиться определять элементы симметрии кристаллических многогранников, необходимо практиковаться на их моделях, которые обычно изготавливают из дерева, картона или стекла.



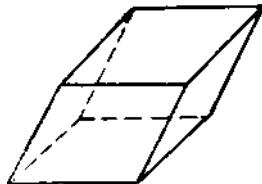
Фиг. 83.



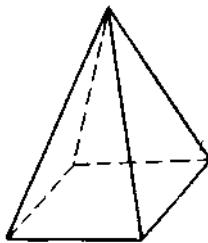
Фиг. 84.



Фиг. 85.



Фиг. 86.



Фиг. 87.



Фиг. 88.

### *Классификация кристаллических многогранников по их симметрии*

Как нетрудно убедиться, различные кристаллические многогранники обладают различной симметрией. Например, многогранник, изображенный на фиг. 89, имеет три оси симметрии второго порядка, три плоскости симметрии и центр симметрии ( $3L_23PC$ ), а на фиг. 90 — одну ось симметрии четвертого порядка и четыре плоскости симметрии ( $L_44P$ ).

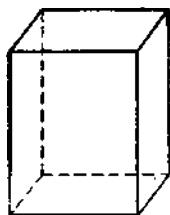
Приведенные в скобках условные обозначения симметрии многогранника называют его *формулой симметрии*.

*Видом симметрии кристаллического многогранника* называется совокупность всех его элементов симметрии. Вид симметрии обозначается формулой симметрии.

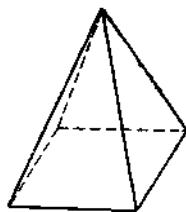
Как ни разнообразна внешняя форма кристаллов, но оказывается, что по характеру симметрии все они составляют только 32 вида

симметрии. Такое ограничение в возможном сочетании различных элементов симметрии, наблюдаемое в кристаллических многогранниках, объясняется тем, что в них могут встречаться оси симметрии только второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Это происходит вследствие того, что, как геометрически доказано, пространственная решетка не может иметь осей симметрии как пятого порядка, так и больше шестого порядка, поэтому и внешняя форма кристалла, отражающая его внутреннюю структуру, тоже не может иметь этих элементов симметрии.

Для общего ознакомления с методом кристаллооптического анализа подробный разбор всех 32 видов симметрии не является необ-



Фиг. 89.



Фиг. 90.

ходимым, но требуется знание более крупных группировок кристаллов по элементам их симметрии, так называемых сингоний (или систем).

Все 32 вида симметрии группируются в семи сингониях: 1) триклинической, 2) моноклинической, 3) ромбической, 4) тригональной, 5) тетрагональной, 6) гексагональной и 7) кубической.

В свою очередь семь сингоний подразделяются на три группы: I. Низшие сингонии — триклиническая, моноклиническая и ромбическая; II. Средние сингонии — тригональная, тетрагональная, гексагональная; III. Высшая сингония — кубическая.

Для того чтобы узнать, к какой группе сингоний относится тот или другой кристаллический многогранник, необходимо установить, содержит ли он и в каком количестве оси симметрии высшего наименования.

Осью симметрии высшего наименования называется такая ось симметрии  $L_n$ , порядок которой больше двух ( $n > 2$ ). Таким образом, это оси третьего, четвертого и шестого порядков.

Если в кристаллическом многограннике нет осей высшего наименования, то он относится к низшим сингониям; если имеется только одна ось высшего наименования — к средним сингониям, а если имеется больше одной оси высшего наименования — к высшей сингонии.

После определения, к какой группе сингоний принадлежит кристаллический многогранник, устанавливают на основании наличия в нем тех или других элементов симметрии, к какой он относится сингонии.

I. Многогранник принадлежит к группе низших сингоний (т. е. не содержит  $L_n$ , где  $n > 2$ ).

Триклинина сингония не имеет также  $L_2$  и  $P$ , т. е. может содержать только  $C$  или совсем не имеет элементов симметрии;

Моноклинина сингония имеет только  $1L_2$ , или только  $1P$ , или  $1L_2, 1P$  и  $C$ ;

Ромбическая сингония имеет больше чем  $1L_2$  или больше  $1P$  (причем  $L_2$  и  $P$  могут встречаться совместно).

II. Многогранник принадлежит к группе средних сингоний (т. е. содержит  $1L_n$ , где  $n > 2$ ).

Тригональная сингония имеет  $L_3$ ;

Тетрагональная сингония имеет  $L_4$ ;

Гексагональная сингония имеет  $L_6$ .

III. Многогранник принадлежит к высшей сингонии (т. е. содержит  $>1L_n$ , где  $n > 2$ ).

Кубическая сингония.

### Форма кристаллических многогранников

Вид симметрии кристаллического многогранника еще не определяет его внешний вид, т. е. геометрическую форму кристалла.

Например, на фиг. 91 и фиг. 92 изображены два многогранника, имеющие, как нетрудно убедиться, одинаковые элементы симметрии ( $3L_2\ 3PC$ ), т. е. относящиеся к одному виду симметрии, но внешняя форма их совершенно различная.

Для того чтобы систематизировать внешний облик кристаллов, вводится понятие о простой форме и комбинации простых форм.

В кристаллическом многограннике совокупность одинаковых граней (по форме и размеру), связанных между собой элементами симметрии, называется *простой формой*.

Многогранник может иметь грани одной или нескольких простых форм.

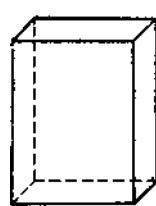
В последнем случае он называется *комбинацией простых форм*.

На фиг. 93 изображены многогранники в виде простых форм, а на фиг. 94 — в виде комбинации простых форм.

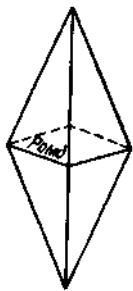
Количество простых форм в комбинации определяется количеством разного типа граней в данном кристаллическом многограннике. Так, многогранник на фиг. 95 является комбинацией двух простых форм, на фиг. 96 — трех простых форм.

Простые формы бывают закрытые и открытые.

*Закрытая простая форма* — это такая, которая своими гранями замыкает пространство со всех сторон, если встречается самостоятельно (см. фиг. 93); или может замыкать пространство при мысленном продолжении всех ее граней до взаимного пересечения, если она входит в комбинацию простых форм (см. фиг. 95, простая форма I).



Фиг. 91.

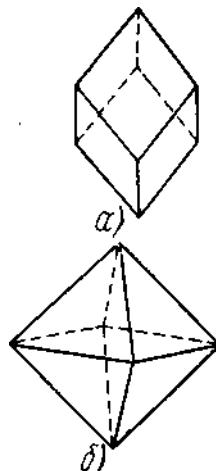


Фиг. 92.

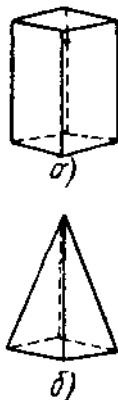
*Открытая простая форма* не замыкает пространство со всех сторон при продолжении ее граней, поэтому не может встречаться самостоятельно, а только в комбинации с другими *открытыми* или *закрытыми* формами.

Рассмотрим это на примере многогранников, являющихся комбинациями простых форм и изображенных на фиг. 95 (простая форма 2) и фиг. 96 (простые формы 1, 2, 3).

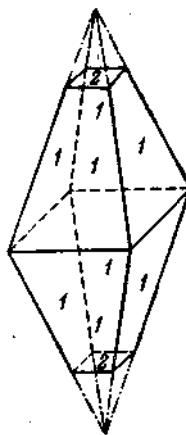
Многогранник (см. фиг. 95) представляет комбинацию двух простых форм (грани 1 и 2). При мысленном продолжении граней простой формы 1, что указано штрих-пунктиром, пространство полностью замыкается со всех сторон, поэтому простая форма 1 есть закрытая



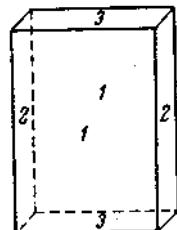
Фиг. 93.



Фиг. 94.



Фиг. 95.



Фиг. 96.

форма. При продолжении граней простой формы 2 (две грани параллельны друг другу) пространство не может быть замкнуто со всех сторон, следовательно, простая форма 2 — открытая форма.

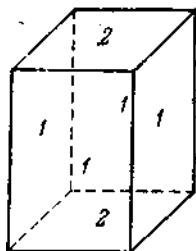
Таким образом, многогранник, изображенный на фиг. 95, представляет собой комбинацию двух простых форм, из которых одна — закрытая (грани 1), другая — открытая (грани 2).

Многогранник на фиг. 96 представляет собой комбинацию трех простых форм (грани 1, 2, 3), каждая из этих простых форм состоит из двух одинаковых граней, параллельных друг другу. Следовательно, этот многогранник является комбинацией трех открытых простых форм.

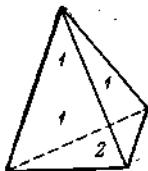
На фиг. 97 и 98 изображены многогранники, хорошо известные из геометрии. Многогранник (фиг. 97) называется в геометрии четырехгранной призмой, а многогранник (фиг. 98) — трехгранной пирамидой. В кристаллографии эти многогранники являются комбинациями простых форм. Действительно, на фиг. 97 изображен многогранник, который имеет два типа граней. Четыре одинаковые грани 1 представляют одну простую форму, а две одинаковые грани 2 — другую простую форму. Многогранник на фиг. 98 также состоит из двух простых форм — три грани 1 и одна грань 2.

В кристаллографии в отличие от геометрии призмами называются простые формы, состоящие из одинаковых граней, пересекающихся в параллельных ребрах (т. е. грани 1, фиг. 97), а пирамидами — из одинаковых граней, имеющих форму равнобедренных треугольников, пересекающихся в общей вершине (т. е. грани 1, фиг. 98).

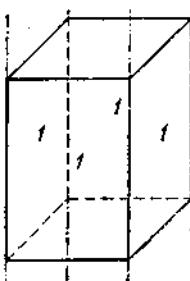
Грани 2 (фиг. 97 и 98), в геометрии называемые соответственно основаниями призмы и основанием пирамиды, в кристаллографии являются гранями уже другой простой формы. Это необходимо учи-



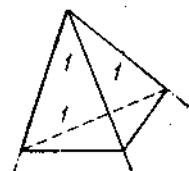
Фиг. 97.



Фиг. 98.



Фиг. 99.



Фиг. 100.

тывать в дальнейшем при изучении классификации простых форм кристаллических многогранников. Согласно этой классификации, как нетрудно убедиться на примере простых форм — призмы и пирамиды (фиг. 99 и 100), являются открытыми простыми формами, так как при мысленном продолжении их граней 1 (обозначенном на фиг. 99 и 100 штрих-пунктиром), они не смогут замкнуть пространство со всех сторон. Поэтому, многогранники, изображенные на фиг. 97 и 98, являются каждой комбинацией двух простых форм (1 и 2).

Простые формы, наблюдаемые в кристаллах различных групп сингоний (низшей, средней и вышней), значительно отличаются друг от друга, поэтому ниже приводим классификацию простых форм различных групп сингоний.

В кристаллах *низших сингоний* встречаются следующие простые формы.

#### *Открытые простые формы кристаллов низших сингоний*

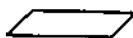
*Моноэдр* — простая форма, состоящая из одной грани (фиг. 101).

*Диэдр* — простая форма, состоящая из двух граней, расположенных под углом друг к другу (фиг. 102).

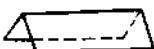
*Пинакоид* — простая форма, состоящая из двух граней, расположенных параллельно друг другу (фиг. 103).

*Ромбическая призма* — простая форма, состоящая из четырех граней, пересекающихся в параллельных ребрах, имеющая в сечении ромб (фиг. 104).

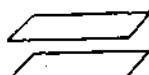
*Ромбическая пирамида* — простая форма, состоящая из четырех граней, пересекающихся в общей вершине, имеющая в сечении ромб (фиг. 105).



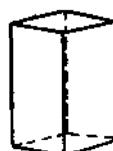
Фиг. 101.



Фиг. 102.



Фиг. 103.



Фиг. 104.



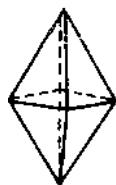
Фиг. 105.

### *Закрытые простые формы кристаллов низших сингоний*

*Ромбическая дипирамида* — простая форма, состоящая из двух одинаковых пирамид, как бы сложенных основаниями, и имеющая в сечении ромб (фиг. 106).

*Ромбический тетраэдр* — простая форма, состоящая из четырех неравносторонних треугольников, размещенных так, что они замыкают пространство со всех сторон (фиг. 107).

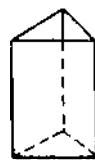
В кристаллах *средних сингоний* встречаются следующие главнейшие простые формы.



Фиг. 106.



Фиг. 107.



Фиг. 108.



Фиг. 109.



Фиг. 110.

### *Открытые простые формы кристаллов средних сингоний*

Из уже упоминавшихся открытых форм здесь имеются моноэдр и пинакоид (см. фиг. 101 и 103).

В отличие от простых форм низших сингоний, призм и пирамид здесь встречается несколько. Они отличаются друг от друга формой сечения.

*Тригональная призма* имеет в сечении правильный треугольник (фиг. 108).

*Тетрагональная призма* имеет в сечении квадрат (фиг. 109).

*Гексагональная призма* имеет в сечении правильный шестиугольник (фиг. 110).

*Тригональная пирамида* имеет в сечении правильный треугольник (фиг. 111).

*Тетрагональная пирамида* имеет в сечении квадрат (фиг. 112) и

*Гексагональная пирамида* имеет в сечении правильный шестиугольник (фиг. 113).

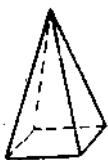
## *Закрытые простые формы кристаллов средних сингоний*

К закрытым простым формам относятся дипирамиды и ромбоэдр. Дипирамид имеется несколько: они также отличаются друг от друга формою сечения:

*Тригональная дипирамида* имеет в сечении правильный треугольник (фиг. 114).



Фиг. 111.



Фиг. 112.



Фиг. 113.



Фиг. 114.



Фиг. 115.

*Тетрагональная дипирамида* имеет в сечении квадрат (фиг. 115).

*Гексагональная дипирамида* имеет в сечении правильный шестиугольник (фиг. 116).

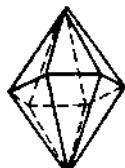
*Ромбоэдр* состоит из шести одинаковых ромбов, размещенных так, что они замыкают пространство со всех сторон (фиг. 117).

Все простые формы *высшей (кубической) сингонии* являются *закрытыми*. Перечислим главнейшие из них, так называемые основные простые формы.

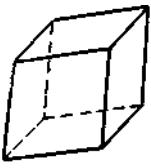
*Кубический тетраэдр* состоит из четырех граней, имеющих форму правильного треугольника (фиг. 118).

*Гексаэдр* (куб) состоит из шести граней, имеющих форму квадрата (фиг. 119).

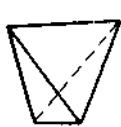
*Октаэдр* состоит из восьми граней, имеющих форму правильного треугольника (фиг. 120).



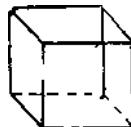
Фиг. 116.



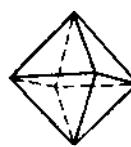
Фиг. 117.



Фиг. 118.



Фиг. 119.



Фиг. 120.

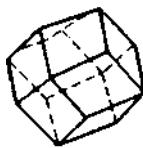
*Ромбический додекаэдр* состоит из двенадцати граней, имеющих форму ромба (фиг. 121).

*Пентагональный додекаэдр* состоит из двенадцати граней, имеющих форму неправильного пятиугольника (фиг. 122).

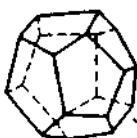
Простая форма, входящая в комбинацию, определяется путем мысленного продолжения всех граней, составляющих эту форму (т. е. всех одинаковых граней), до их взаимного пересечения. Нетрудно убедиться, что кристаллический многогранник, изображенный на фиг. 123, представляет комбинацию тетрагональной дипирамиды с тетрагональной призмой, а на фиг. 124 — комбинацию куба и октаэдра.

При кристаллизации стекол довольно часто наблюдается выделение кристаллов в виде правильных многогранников. Это дает возможность не только определить принадлежность кристаллов к той или другой сингонии, но даже установить комбинации простых форм, что является весьма существенным для идентификации кристаллов.

Ниже на фиг. 163—171, 183—186, 192—202 приведены микрофотографии различных кристаллов, выделившихся при расстекловывании некоторых опытных и производственных стекол.



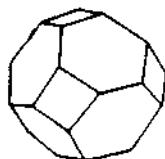
Фиг. 121.



Фиг. 122.



Фиг. 123.



Фиг. 124.

В некоторых случаях при кристаллизации стекол вследствие ряда причин правильные кристаллические многогранники не образуются. При условии очень быстрой кристаллизации выделяются так называемые скелетные формы, которые также характерны для некоторых фаз (см. фиг. 152, 159, 175, 177); при кристаллизации стекла в условиях большой вязкости иногда образуются сферолиты — шарообразные кристаллические агрегаты, обычно состоящие из игольчатых кристаллов, растущих из одного центра (см., например, фиг. 161, 190).

В результате интенсивной кристаллизации стекла, когда оно почти полностью переходит в кристаллическое состояние, обычно получаются зернистые кристаллические агрегаты с различной крупностью зерен, причем внешняя форма, соответствующая каждому кристаллическому индивидууму, вследствие тесного соприкосновения с другими кристаллическими индивидуумами искажается.

### Элементы кристаллооптики

Как известно, свет обладает волновыми и корпускулярными свойствами. Световые волны являются электромагнитными волнами, т. е. в каждой точке луча периодически изменяется напряженность электрического и магнитного полей. Глазом воспринимают только электрические колебания. Вследствие этого наличие магнитных колебаний при изучении кристаллооптических явлений можно не учитывать.

При рассмотрении электрических световых колебаний (фиг. 125), которые относятся к поперечным колебаниям, необходимо различать следующее:

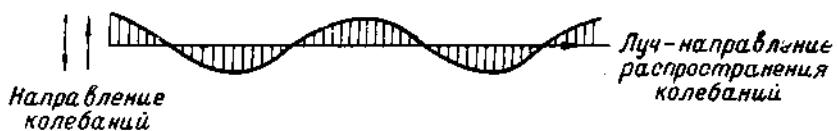
- 1) Направление распространения колебаний, т. е. направление луча света.
- 2) Направление самих колебаний, которые перпендикулярны лучу.

Кроме этого, различают свет обычный (естественный) и поляризованный.

В обычном свете положение плоскости, в которой происходят колебания, непрерывно изменяется; в поляризованном свете колебания совершаются в строго определенной плоскости.

Обычный свет получается частично поляризованным при отражении его от неметаллических зеркал. При прохождении света через оптически-анизотропный кристалл можно получить свет полностью поляризованным.

Если луч света падает на кристалл, то, в общем случае, в нем возникают два луча, поляризованные в плоскостях, перпендикулярных друг другу.



Фиг. 125.

Этого явления не наблюдается при прохождении света в любых направлениях через кристаллы кубической сингонии и в некоторых определенных направлениях, называемых оптическими осями кристалла, в кристаллах всех других сингоний.

Таким образом, при прохождении света через кристалл в нем обычно возникают два колебания, причем направления колебаний взаимно-перпендикулярны друг другу.

Известно, что в общем случае при перемене направления в кристаллической среде изменяются физические свойства. В зависимости от направления луча каждое из двух вышеуказанных колебаний будет распространяться в кристалле с различной скоростью и поскольку показатель преломления обратно пропорционален скорости распространения света, лучи, соответствующие этим колебаниям, различно преломляются.

Таким образом, вместо одного луча, падающего на кристалл, из кристалла выйдут два луча. Это явление носит название двойного лучепреломления. Как увидим в дальнейшем, величина двойного лучепреломления зависит от природы кристаллического вещества и направления, в котором свет проходит через кристалл. В кристаллах некоторых веществ величина двойного лучепреломления настолько велика, что если смотреть невооруженным глазом через пластинку такого кристалла, например, на точку, поставленную на бумаге, отчетливо наблюдается ее двоение. К таким веществам, в частности, относятся прозрачные кристаллы кальцита, так называемого исландского шпата.

Из кристаллов кальцита изготавливают оптическое приспособление, служащее для получения поляризованного света — призму Николя (часто называемую просто «николем»).

Один из двух пучков поляризованных лучей, возникающих в кристалле кальцита призмы Николя, претерпевает полное внутреннее отражение, благодаря чему из призмы выходит пучок лучей, поляризованных в одной плоскости.

### Оптические индикатрисы

Оптические явления, наблюдаемые при прохождении света через кристалл, очень сложны как вследствие образования двух поляризованных колебаний, так и вследствие анизотропности кристаллического вещества.

Для того чтобы получить хотя бы некоторое представление об этих явлениях, нужно ознакомиться с характером изменения показателей преломления поляризованных лучей, возникающих в кристалле, и с возможными направлениями колебаний в зависимости от ориентировки кристалла по отношению к падающему на него лучу.

Опыт показал, что оптические явления в кристалле зависят и от того, к какой группе сингоний он относится.

Так, для кристаллов группы низших сингоний характерно наличие трёх главных показателей преломления лучей, имеющих разные направления колебаний (наибольший показатель преломления  $N_g$ , средний показатель преломления и наименьший показатель преломления  $N_p$ ), а для кристаллов группы средних сингоний — двух главных показателей преломления (наибольший показатель преломления  $N_g$  и наименьший показатель преломления  $N_p$ ).

В кристаллах высшей сингонии, т. е. кубической, как указывалось, явления двойного лучепреломления не наблюдается, показатель преломления  $N$  остается одним и тем же для всех направлений колебаний.

Для того чтобы легче представить изменения характера двупреломления в кристаллической среде, обычно пользуются вспомогательными геометрическими фигурами, так называемыми оптическими индикатрисами, которые мысленно представляем определенным образом расположеными внутри кристалла, характеризующими его оптические свойства в любых направлениях.

Индикатрисы оптически анизотропных кристаллов являются эллипсоидами. Так, у кристаллов группы низших сингоний это трехосный эллипсоид (фиг. 126), т. е. имеющий три оси симметрии второго порядка — длина осей эллипса соответственно пропорциональна трем главным показателям преломления кристалла ( $N_g$ ;  $N_m$ ;  $N_p$ ). У кристаллов группы средних сингоний оптическая индикатриса — эллипсоид вращения (фиг. 127). Главное сечение<sup>1</sup> такого эллипса имеет большую и малую оси, соответственно пропорциональные наибольшему и наименьшему показателям преломления кристалла ( $N_g$ ,  $N_p$ ).

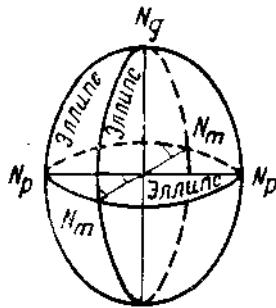
Индикатриса оптически изотропных кристаллов, т. е. кристаллов кубической сингонии — шар.

<sup>1</sup> Главным сечением эллипса вращения называется сечение, проходящее через ось вращения.

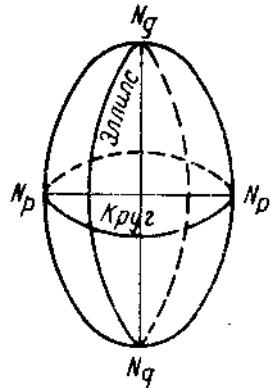
Расположение оптической индикатрисы в кристалле связано с сингонией кристалла и его осями симметрии.

В кристаллах триклинической сингонии, у которых, как мы знаем, отсутствуют оси симметрии оптическая индикатриса располагается произвольно, т. е. ее оси симметрии не связаны с кристаллографическими направлениями.

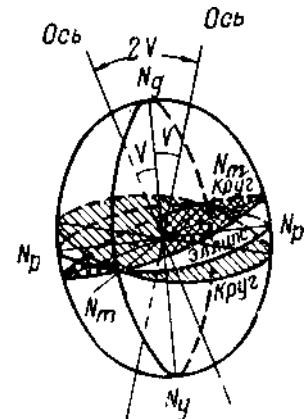
В кристаллах моноклинной сингонии одна из осей симметрии индикатрисы совпадает с осью симметрии ( $L_2$ ) или с перпендикуляром к плоскости симметрии, если отсутствует  $L_2$ .



Фиг. 126.



Фиг. 127.



Фиг. 128.

В кристаллах ромбической сингонии оси симметрии оптической индикатрисы совпадают с осями симметрии ( $L_2$ ) или с перпендикулярами к плоскостям симметрии.

В кристаллах всех средних сингоний (тригональной, тетрагональной и гексагональной) ось вращения оптической индикатрисы совпадает с осью высшего наименования ( $L_3$ , или  $L_4$ , или  $L_6$ ) кристалла.

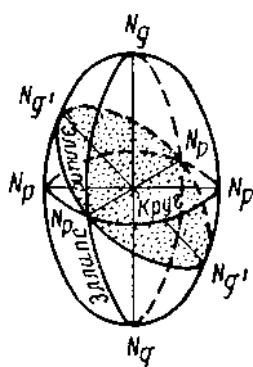
Оптически анизотропные кристаллы делятся на оптически двуосные и оптически одноосные.

Напомним, что оптической осью кристалла называется такое направление в кристалле, в котором свет идет без двойного лучепреломления. В оптической индикатрисе кристалла эти направления являются перпендикулярами к круговым сечениям индикатрисы. Как видно из фиг. 128, индикатриса кристаллов низших сингоний, которые оптически двуосны, имеет два таких направления, образующих некоторый угол между собой. Острый угол между этими направлениями называется углом оптических осей ( $2v$ ). Он является существенной оптической характеристикой кристаллов низших сингоний.

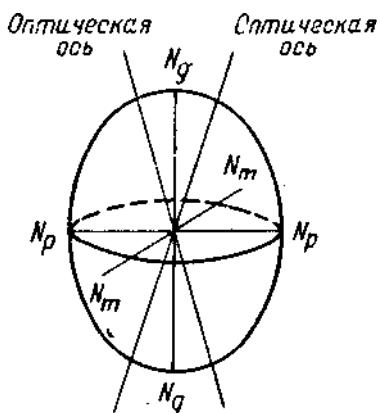
Индикатриса кристаллов средних сингоний, которые оптически одноосны, имеет одно направление, перпендикулярное круговому сечению. Это направление — ось вращения индикатрисы (фиг. 129).

Оптически анизотропные кристаллы (как двуосные, так и одноосные) подразделяются еще на оптически положительные (+) и оптически отрицательные (-).

Индикатриса оптически двуосных положительных кристаллов характеризуется тем, что биссектрисой острого угла между оптическими осями является наибольшая ось симметрии индикатрисы  $N_g$  (фиг. 130), а для кристаллов оптически отрицательных — биссектри-



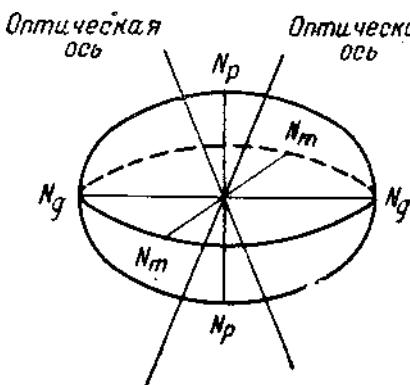
Фиг. 129.



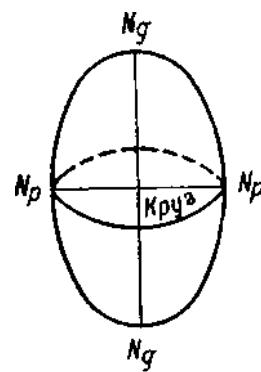
Фиг. 130.

сой между оптическими осями является наименьшая ось симметрии индикатрисы  $N_p$  (фиг. 131).

Индикатрисы оптически одноосных положительных кристаллов характеризуются эллипсоидами вращения, у которых ось вращения соответствует наибольшей оси эллипса  $N_g$  (фиг. 132), а у оптически отрицательных ось вращения соответствует наименьшей оси эллипса  $N_p$  (фиг. 133).



Фиг. 131.



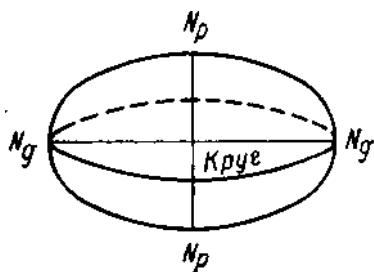
Фиг. 132.

Оптическая индикатриса позволяет установить для любого направления в кристалле его оптическую характеристику, т. е. наличие и относительную величину двойного лучепреломления, а также показатели преломления и направления колебаний поляризованных лучей.

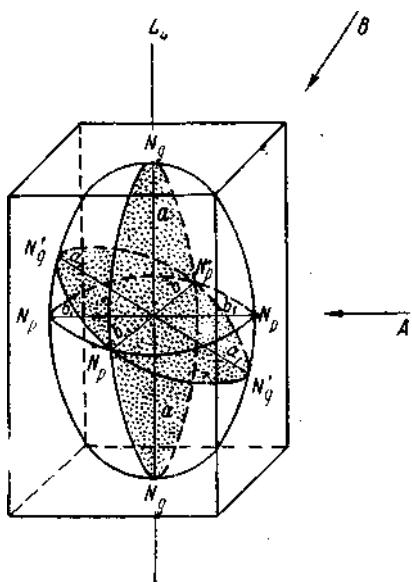
Рассмотрим это схематически на следующих примерах.

На фиг. 134 показан кристалл тетрагональной сингонии.

Внутри кристалла изображена оптическая индикатриса. Ось вращения индикатрисы расположена по оси симметрии четвертого порядка кристалла, т. е. по оси высшего наименования. Если мы хотим узнать оптический характер кристалла в направлении, указанном стрелкой  $A$  или параллельном ему (так как в кристаллах все параллельные направления тождественны), то должны мысленно провести разрез через центр индикатрисы, перпендикулярный этому направлению. Этот центральный разрез будет представлять эллипс, что является указанием на наличие двойного лучепреломления кристалла в данном направлении. Вспомним, что разрез оптической индикатрисы, перпендикулярный оптической оси кристалла, где луч идет без двойного лучепреломления, является кругом.



Фиг. 133.



Фиг. 134.

Направленные колебания поляризованных лучей будут параллельны осям этого эллипса  $a$  и  $b$ , а показатель преломления каждого луча будет пропорционален той оси эллипса, в направлении которой происходит колебание (в данном случае  $N_g$  и  $N_p$ ). Разность  $N_g - N_p = a - b$  определяет величину двупреломления кристалла в направлении, указанном стрелкой  $A$ .

Оптическая характеристика кристалла в направлении, указанном стрелкой  $B$ , аналогично предыдущему случаю, определяется эллипсом с осями  $a_1$  и  $b$ . Колебания поляризованных лучей будут параллельны осям этого эллипса, а показатели преломления  $N_g$  и  $N_p$  соответственно им пропорциональны. Двупреломление определяется разностью  $N_g - N_p$ , т. е.  $a_1 - b$ .

Точно так же может быть определена оптическая характеристика для любого направления в данном кристалле.

При проведении разрезов через оптическую индикатрису нетрудно убедиться, что во всех эллиптических сечениях длина одной из осей является постоянной и равной диаметру ее кругового сечения. Так как длина оси эллипса пропорциональна показателю преломления одного из поляризованных лучей, то в любом разрезе кристалла один из показателей преломления будет постоянным. Это справедливо

для оптически одноосных кристаллов как положительных, так и отрицательных с той разницей, что у первых постоянным будет  $N_p$  (наименьший показатель), а у вторых— $N_g$  (наибольший показатель), как это отчетливо видно при получении разрезов соответствующих индикатрис.

Поскольку один из показателей преломления одноосного кристалла является постоянным, изменение величины двойного лучепреломления в различных направлениях происходит только за счет изменения второго показателя преломления, который является переменным. В этом также легко убедиться на разрезах индикатрисы. Наибольшим двупреломлением будут обладать разрезы, проходящие через ось вращения индикатрисы (т. е. параллельные оптической оси кристалла), так как разность  $a - b$ , определяющая величину двупреломления, будет наибольшей. С увеличением угла наклона таких разрезов к оси вращения индикатрисы двойное лучепреломление будет постепенно снижаться, так как за счет изменения длины одной из осей ( $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$ ) разность  $a_n - b$  будет уменьшаться и достигнет нулевого значения в разрезе, перпендикулярном оси вращения индикатрисы (круговое сечение), т. е. когда в  $a_n - b = 0$  (так как  $a_n = b$ ). Действительно, ось вращения индикатрисы совпадает с оптической осью кристалла, т. е. с направлением, в котором луч проходит без явления двойного лучепреломления.

Аналогично примерам определения оптических характеристик любого разреза одноосных кристаллов можно также, пользуясь соответствующими оптическими индикатрисами, определить оптические характеристики разрезов двухосных кристаллов. Ввиду того, что оптическая индикатриса двухосных кристаллов имеет более сложную форму (трехосный эллипсоид), характер изменения оптических свойств в этих кристаллах также является более сложным.

### Кристаллооптический метод

Для изучения и определения оптических свойств кристаллических веществ применяется поляризационный микроскоп (фиг. 135). Он отличается от биологического микроскопа в основном наличием в оптической системе двух призм Николя для наблюдения изучаемых объектов в проходящем поляризованном свете. Предметный столик микроскопа вращается и снабжен отсчетным лимбом, благодаря чему можно вращать исследуемый объект и измерять углы его поворота. В оптической системе имеются дополнительные линзы для изучения объекта, в случае необходимости, в сходящемся поляризованном свете.

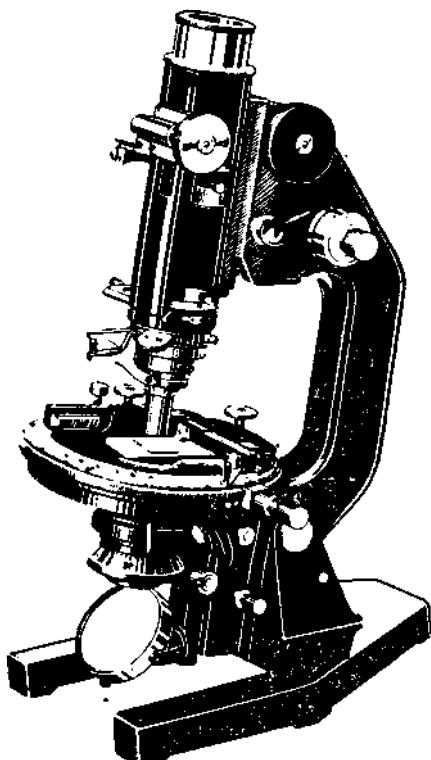
Одна из призм (поляризатор) помещается ниже столика микроскопа. Посредством ее объект освещается поляризованным светом.

Другая призма (анализатор) находится в специальном прорезе в тубусе микроскопа и может быть путем выдвижения из этого прореза легко удалена из оптической системы микроскопа. Эта призма предназначается для анализа тех оптических явлений, которые наблюдаются в исследуемом объекте при прохождении через него поляризованного света.

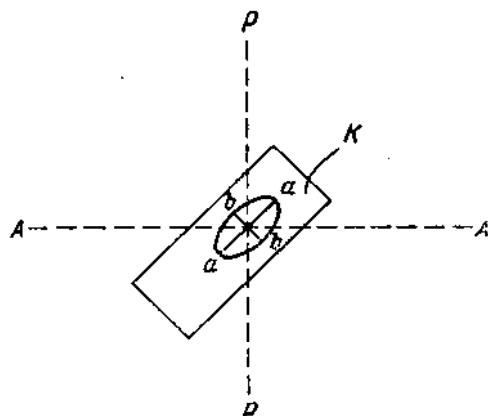
Поляризатор обычно размещается так, что направления колебаний лучей, которые он пропускает, параллельны плоскости симметрии микроскопа; направление колебаний лучей, пропускаемых анализатором, перпендикулярно направлению колебаний лучей поляризатора (так называемое скрещенное положение николей). При скрещенном положении николей свет через оптическую систему микроскопа не проходит, так как анализатор не пропустит колебаний, проходящих через поляризатор.

Свет будет проходить в том случае, если между поляризатором и анализатором (на столике микроскопа) поместить оптически анизотропное вещество (кристаллы или их осколки).

Оптическая характеристика кристалла в любом направлении опре-



Фиг. 135. Поляризационный микроскоп.



Фиг. 136.

деляется центральным разрезом через его индикатрису, перпендикулярным этому направлению. Такой разрез, в общем случае, представляет эллипс. Направления колебаний двух поляризованных лучей, проходящих через кристалл, будут параллельны осям эллипса, а показатель преломления для каждого луча будет пропорционален той оси эллипса, в направлении которой происходят колебания.

Для того чтобы понять, почему при наличии кристаллического вещества между скрещенными николями свет пройдет через анализатор, рассмотрим оптические явления, наблюдаемые в кристаллической пластинке при вращении ее между скрещенными николями. На фиг. 136 пунктиром изображены направления колебаний лучей, пропускаемых поляризатором  $P-P$  и анализатором  $A-A$ . Между поляризатором и анализатором (на вращающемся столике микроскопа) помещена оптически анизотропная кристаллическая пластина

ка  $K$ , на которой изображено эллиптическое сечение индикатрисы кристалла в направлении, параллельном плоскости рисунка, т. е. перпендикулярном направлению лучей, проходящих из поляризатора через пластинку  $K$ .

Направление колебаний  $P-P$  не совпадает с направлением возможных колебаний в пластинке  $K$  (т. е.  $a-a$  и  $b-b$ ). Поэтому колебание луча, прошедшего через поляризатор, разложится в пластинке  $K$  (по правилу параллелограмма) на два колебания: одно — с направлением  $a-a$ , другое  $b-b$  (ему перпендикулярное).

Таким образом, в кристаллической пластинке возникнут два луча, идущие с различными скоростями. Эти лучи, выйдя из кристаллической пластиинки, достигнут анализатора, в котором их колебания (также по правилу параллелограмма) разложатся в направлении лучей, пропускаемых анализатором ( $A-A$ ), т. е. будут сведены к одной плоскости колебаний.

Таким образом, свет пройдет через анализатор, кристаллическая пластиинка  $K$  будет светлой в темном поле микроскопа.

Если вращать предметный столик микроскопа вместе с пластиинкой  $K$ , то нетрудно понять, что в тот момент, когда любая из осей разреза индикатрисы ( $a-a$  или  $b-b$ ) будет параллельна направлению колебаний, пропускаемых поляризатором ( $P-P$ ); кристаллическая пластиинка станет темной, так как при этом свет, идущий из поляризатора, не изменит направления колебаний в кристаллической пластиинке  $K$  и не будет пропущен анализатором.

При полном повороте столика микроскопа (на  $360^\circ$ ) таких затемнений или так называемых погасаний кристаллической пластиинки — четыре. В промежуточных положениях пластиинка будет светлой с наибольшей интенсивностью света при положении осей эллиптического сечения ( $a-a$  или  $b-b$ ) под углом  $45^\circ$  по отношению к направлению колебаний лучей, пропускаемых николями (т. е.  $A-A$  или  $P-P$ ).

Таким образом, с помощью поляризационного микроскопа можно достаточно просто отличить оптически анизотропные кристаллические вещества от веществ оптически изотропных (амфорные вещества, кристаллы кубической сингонии). Первые, будучи помещены между скрещенными николями поляризационного микроскопа, светятся в темном поле, за исключением разрезов, перпендикулярных оптической оси кристалла, и при вращении столика микроскопа на  $360^\circ$  имеют четырехкратное погасание, в то время как оптически изотропные вещества остаются темными.

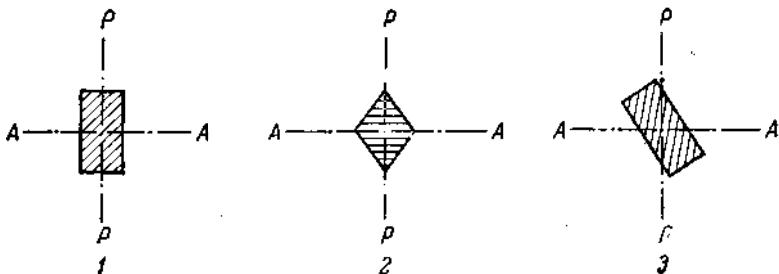
Если в момент погасания правильно образованного (например призматического) кристалла направление его граней параллельно направлению колебаний, пропускаемых николями (т. е.  $A-A$  и  $P-P$ ), то кристалл имеет *прямое погасание*; если грани кристалла (например дипирамидального) образуют одинаковые углы с указанными направлениями, кристалл имеет *симметричное погасание*; а если кристалл погасает в косом положении, то он имеет так называемое *косое погасание*.

На фиг. 137 изображены кристаллы (1, 2, 3) с различным характером погасания.

Прямое и симметричное погасание характерно для кристаллов средних сингоний, а из низших сингоний — для кристаллов ромбической сингонии. Кристаллы моноклинной сингонии могут иметь как прямое, так и косое погасание, а триклинной — косое.

Определение характера погасания имеет диагностическое значение в кристаллооптическом методе.

Необходимо отметить, что оптически анизотропные вещества, помещенные между николями, при наблюдении в белом свете обычно еще и окрашены в различные цвета (при выводе анализатора окраска исчезает). Это явление происходит в результате интерферен-



Фиг. 137.

ции лучей, возникшей в кристаллическом веществе вследствие двойного лучепреломления. При прохождении через оптически анизотропный кристалл эти два луча распространяются с различной скоростью, вследствие чего один из лучей отстает от другого на некоторую величину (создается разность хода лучей).

Напомним, что интерферировать могут только лучи одинаковых длин волн. Если мы осветим микроскоп монохроматическим светом, то при просмотре оптически анизотропного вещества в скрещенных николях будем наблюдать различную интенсивность света, соответствующую данному монохроматическому свету. Эта интенсивность обусловливается взаимодействием колебаний интерферирующих лучей. Если один луч отстанет от другого на целую длину волны (или четное число полуволн), амплитуда результирующих колебаний возрастет (фиг. 138, а), а следовательно, возрастет и интенсивность света. Если луч отстанет на полуволну (или нечетное число полуволн), то в результате интерференции при одинаковой амплитуде колебаний произойдет полное затухание колебаний (фиг. 138, б), т. е. интенсивность света будет равна нулю. В этом случае оптически анизотропная кристаллическая пластинка, помещенная в скрещенных николях, будет темной. В промежуточных положениях, т. е. при отставании одного луча от другого, не соответствующего целому числу полуволн, произойдет частичное усиление или частичное ослабление колебаний (фиг. 138, в).

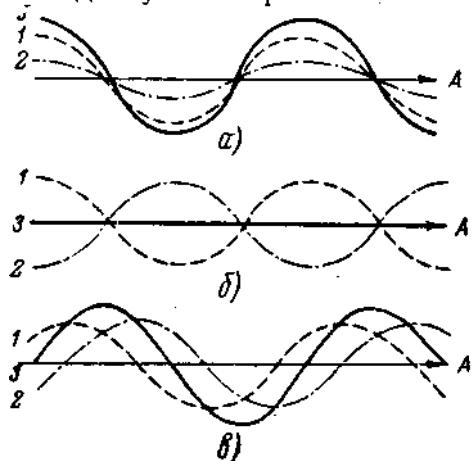
Значительно более сложны результаты интерференции лучей при освещении исследуемого объекта белым светом (с чем и приходится

иметь дело на практике). В этом случае оптически анизотропные вещества при просмотре в скрещенных николях кажутся окрашенными в различные цвета. Это объясняется тем, что получающаяся в кристалле разность хода для лучей одинаковых длин волн равна четному, для других — нечетному числу полуволн, т. е. одни цвета, входящие в состав белого света, усиливаются, в то время как другие уничтожаются. В результате отношение интенсивностей цветов будет иным, чем в белом свете, и кристалл кажется окрашенным.

Каждой разности хода лучей соответствует своя интерференционная окраска кристалла. Разность хода лучей в кристаллической анизотропной пластинке будет зависеть от ее толщины, от величины двойного лучепреломления данного кристалла и от направления, в котором она вырезана из кристалла. Следовательно, с изменением толщины кристаллической пластинки данного вещества изменится разность хода, т. е. и цвет интерференции пластинки. Пластинки одинаковой толщины, но вырезанные из кристалла в различных направлениях, как правило, имеют также различную интерференционную окраску. Разность хода лучей в пластинках в данном случае определяется только двойным лучепреломлением, т. е. разностью  $N_g - N_p$  данного разреза кристалла<sup>1</sup>. Например, пластинка оптически одноосного кристалла, вырезанная перпендикулярно оптической оси, будет темной при вращении в скрещенных николях, так как в этом разрезе отсутствует двойное лучепреломление (разность хода равна нулю). Пластинка, вырезанная под некоторым углом к оптической оси, имеет интерференционную окраску, причем с изменением угла наклона к оптической оси цвет интерференции пластинок изменяется.

Наибольшей разностью хода (при той же толщине) обладает пластинка, вырезанная параллельно оптической оси кристалла; она имеет наиболее высокую интерференционную окраску.

Если оптически анизотропный кристалл или его осколок имеет в разных участках различную толщину, то цвета интерференции его также различны. Это, в частности, можно наблюдать с помощью поляризационного микроскопа и так называемого кварцевого клина, изготовленного таким образом, что толщина его на всем протяжении плавно и непрерывно возрастает. При постепенном вдвигании этого клина в специальный прорез, расположенный в тубусе микроскопа



Фиг. 138.

1, 2 — интерферирующие колебания, 3 — результатирующее колебание.

<sup>1</sup> См. оптические индикатрисы оптически одноосных кристаллов.

под углом 45° к направлению колебаний света, пропускаемых николями, можно наблюдать (при скрещенных николях) постепенное изменение цветов интерференции с увеличением толщины клина и, следовательно, с повышением разности хода поляризованных лучей, проходящих через клин (см. шкалу интерференционных цветов).

### Шкала интерференционных цветов в скрещенных николях

Изменение цвета с повышением разности хода	Порядки	Изменение цвета с повышением разности хода	Порядки	Изменение цвета с повышением разности хода	Порядки
Черный	I	Синий	II	Синий	III
Серый	I	Зеленый	II	Зеленый	III
Белый	I	Желтый	II	Желтый	III
Желтый	I	Красный	II	Красный	III
Красный	I	Фиолетовый	II—III	Фиолетовый	III—IV
Фиолетовый	I—II				

Цвета при повышении разности хода периодически повторяются. Это дает возможность разделить шкалу интерференционных цветов на ряд «порядков» (I, II, III). Границей между порядками служит фиолетовый цвет.

При очень больших разностях хода появляются сперва перламутровые тона, а затем все цвета сливаются, давая белую интерференционную окраску высших порядков.

Наблюдение и исследование интерференционных цветов имеет большое значение в кристаллооптическом методе.

Во-первых, это дает возможность определять характер двойного лучепреломления кристаллического вещества (слабое, среднее, сильное) и в ряде случаев произвести его точное измерение, что существенно для определения вещества методом сравнения. Во-вторых, наблюдая характер двойного лучепреломления различно ориентированных разрезов кристаллов исследуемого вещества, можно найти такие разрезы, оси эллиптических сечений которых будут соответствовать главным показателям преломления кристаллов —  $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$  — оптически двуосных кристаллов и  $N_g$ ,  $N_p$  — одноосных, а именно:

1) При одинаковой толщине кристаллов (а также их разрезов или осколков) одного и того же вещества наибольшим двойным лучепреломлением (а следовательно, и наиболее высокой интерференционной окраской) будут обладать такие разрезы, которые соответствуют разрезам индикаторы с осями, пропорциональными показателям преломления  $N_p$  и  $N_g$  — кристалла.

2) Разрезы (или осколки) оптически анизотропных кристаллов, в которых не наблюдается интерференционной окраски, т. е. при

вращении предметного столика микроскопа они остаются все время темными, соответствуют разрезам индикатрисы, перпендикулярным оптической оси исследуемого кристалла (т. е. круговые разрезы индикатрисы). Диаметр этих разрезов (как следует из понятия об оптических индикатрисах) соответствует следующим главным показателям преломления:

- для оптически одноосных положительных —  $N_p$ ;
- для оптически одноосных отрицательных —  $N_g$ ;
- для оптически двуосных —  $N_m$ .

Нахождение указанных разрезов индикатрисы имеет большое значение при определении показателей преломления кристаллического вещества иммерсионным методом (см. ниже).

На основании наблюдения изменения цветов интерференции исследуемых кристаллов производится определение так называемого знака зоны удлинения кристаллов, часто являющегося существенным диагностическим признаком.

### *Определение знака зоны удлинения кристалла*

Принято считать, что кристалл имеет положительный знак зоны удлинения (положительное удлинение, положительный знак главной зоны), если по длине кристалла совершаются колебания луча, имеющего больший показатель преломления ( $N_g'$ ), и отрицательный знак зоны удлинения, если по его длине происходят колебания луча с меньшим показателем ( $N_p'$ ).

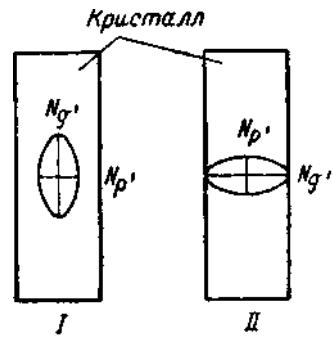
На фиг. 139, I дано положение разреза оптической индикатрисы в кристалле (или кристаллической пластинке), имеющем положительное удлинение (знак зоны «+»), а на фиг. 139, II—отрицательное удлинение (знак зоны «—»).

Знак зоны удлинения можно определить только тогда, когда кристалл имеет отчетливо удлиненную форму и правильные очертания.

Определение знака зоны производится специальными пробными пластинками (прилагаемыми к поляризационному микроскопу)—гипсовой (или кварцевой) пластинкой, имеющей в скрещенных николях красный или фиолетовый интерференционные цвета I порядка, или кварцевым клином, дающим в скрещенных николях цвета I, II и III порядков.

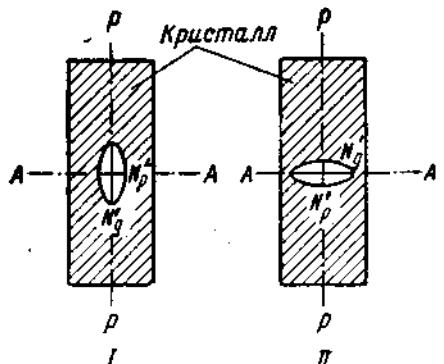
Пробные пластинки изготавливаются таким образом, что их знак зоны удлинения отрицательный, т. е. оси эллиптического разреза индикатрисы расположены так, что  $N_p$  параллельно длинной стороне, а  $N_g$  — короткой.

Знак зоны удлинения определяется следующим образом: испытуемый кристалл помещается в центре поля зрения микроскопа в скрещенных николях и вращением предметного столика переводится в положение погасания (фиг. 140, I и II). Как видно из положения осей



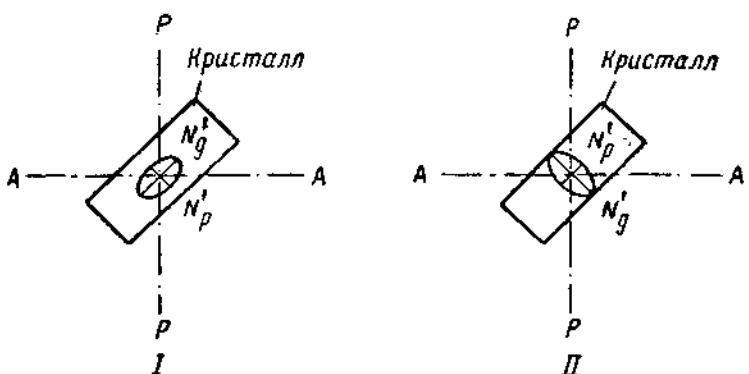
Фиг. 139.

сечения индикаторы, первый случай относится к кристаллу, имеющему положительный знак зоны, а второй случай — к кристаллу с отрицательным знаком зоны. Затем поворотом столика (по часовой стрелке) на 45° (что устанавливается путем отсчета по лимбу столика микроскопа) кристалл переводится в положение, указанное на фиг. 141, соответствующее наибольшей яркости его интерференционной окраски.



Фиг. 140.

Затем в прорез тубуса микроскопа вводится пробная пластинка. Если интерференционная окраска кристалла низкая (серая или белая), то применяют гипсовую пластинку (фиг. 142). В случае кристалла, имеющего положительную зону удлинения (фиг. 142, I), оси  $N'_g$  и  $N'_p$  пластиинки и кристалла располагаются однозначно, т. е. в месте пересечения гипсовой пластиинки с кристаллом произойдет как бы утолщение гипсовой пластиинки (увеличится разность хода лучей) и повысится интерференционная окраска: вместо красной или фиолетовой станет синяя. Кристалл будет казаться синим на красном или фиолетовом поле микроскопа. В случае кристалла, имеющего отрицательную зону удлинения (фиг. 142, II), оси  $N'_g$  и  $N'_p$  пластиинки и кристалла располагаются не однозначно



Фиг. 141.

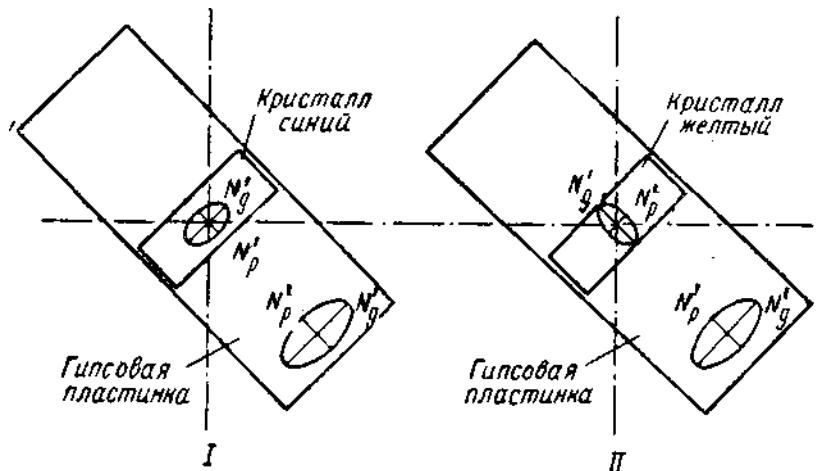
(противоположно) друг другу, т. е. в месте пересечения гипсовой пластиинки и кристалла произойдет как бы уменьшение толщины гипсовой пластиинки (уменьшится разность хода лучей) и понизится интерференционная окраска: вместо красной или фиолетовой станет желтая. Кристалл будет казаться желтым на красном или фиолетовом поле микроскопа.

Таким образом, определение знака зоны удлинения кристаллов, имеющих слабую интерференционную окраску, производится по ин-

терференционной окраске кристалла, установленного направлением удлинения перпендикулярно направлению введения в прорез гипсовой пластинки. В случае синей окраски — зона удлинения имеет знак плюс, в случае желтой окраски — знак минус.

При определении знака зоны удлинения кристаллов, имеющих более высокую интерференционную окраску, применяют кварцевый клин.

Предварительная установка кристалла производится так же, как описано выше (положение погасания и поворот на  $45^\circ$ ). При введе-



Фиг. 142.

ни кварцевого клина наблюдают за изменением интерференционной окраски кристалла. Если его интерференционная окраска (при плавном вдвигании клина) будет непрерывно повышаться, то оси  $N_g'$  и  $N_p'$  кварцевого клина и кристалла расположены однозначно и, следовательно, знак зоны удлинения положительный; если интерференционная окраска кристалла будет понижаться, то оси  $N_g'$  и  $N_p'$  кварцевого клина и кристалла расположены не однозначно (противоположно) и, следовательно, знак зоны удлинения кристалла отрицательный. В последнем случае при дальнейшем плавном вдвигании клина должно наступать явление «компенсации», т. е. потемнение кристалла вследствие полного уничтожения разности хода лучей, возникшей в кристалле за счет «обратной» разности хода в кварцевой пластинке.

Явление компенсации наблюдается только при противоположном расположении  $N_g'$  и  $N_p'$  в кварцевом клине и кристалле.

Знак зоны удлинения для оптически одноосных кристаллов, вытянутых в направлении их оптической оси, т. е. в направлении оси высшего наименования, как следует из расположения оптических индикатрис в таких кристаллах, соответствует оптическому знаку кристалла.

## Определение показателей преломления иммерсионным методом

Исследование кристаллических фаз, выделяющихся в стеклах, обычно производится иммерсионным методом. Он заключается в просмотре под поляризационным микроскопом кристаллов (или их осколков), помещенных в жидкости с различными показателями преломления. Исследуемое вещество предварительно растирают в агатовой (или яшмовой) ступке. Оптимальная крупность зерен для иммерсионного исследования 0,03—0,10 мм. На предметное стекло помещают каплю иммерсионной жидкости, соответствующей предполагаемому показателю преломления исследуемого объекта. С помощью препаровальной иглы в эту каплю вносят порошок исследуемого вещества, равномерно распределяют его по всей капле и накрывают покровным стеклом. После этого препарат готов для исследования. Его помещают на столик поляризационного микроскопа и следят за световой полоской (полоска Бекке), которая наблюдается на контакте двух сред, имеющих разные показатели преломления.

Для отчетливого наблюдения световой полоски применяются объективы с не менее чем 20-кратным увеличением при сильном диафрагмировании и опущенном конденсаторе микроскопа. Наблюдения производят на осколках исследуемого вещества, имеющих чистые и прямые границы с иммерсионной жидкостью.

При легком поднятии микрометренным винтом тубуса микроскопа световая полоска смещается в сторону вещества с более высоким показателем преломления.

В случае, если нельзя даже ориентировочно предположить величину показателя преломления исследуемого вещества, для первого препарата надо взять жидкость со средним показателем преломления  $n_D = 1,55$ . Если выбранная жидкость имеет показатель преломления, отличный от исследуемого вещества, т. е. больший или меньший, приготовляются препараты с другими жидкостями, более близкими по показателю преломления к исследуемому веществу, до тех пор, пока не будет подобрана жидкость с показателем преломления, равным показателю преломления вещества. При этом осколки вещества становятся практически невидимыми в жидкости или на границе жидкость — исследуемое вещество появляется радужная окраска. Такой способ применяется для определения показателя преломления оптически изотропных веществ (стекол и веществ, кристаллизующихся в кубической сингонии).

Для определения показателей преломления оптически анизотропных веществ также может быть применен иммерсионный метод.

В препарате, приготовленном указанным способом, под поляризационным микроскопом просматриваются осколки кристаллов исследуемого вещества, причем наблюдение перемещения световой полоски (полоски Бекке) производится при двух взаимно-перпендикулярных положениях погасания. Для этого определения исследуемый кристаллический осколок путем вращения столика микроскопа приводится в положение погасания, после чего выводится анализатор; на границах исследуемого кристаллического осколка наблю-

дается перемещение световой полоски указанным выше способом. Это позволяет судить о показателе преломления вещества в сравнении с показателем преломления иммерсионной жидкости (больше, меньше или равен) при одном положении осколка. Затем опять вводится анализатор и путем вращения столика (на 90°) осколок устанавливается во второе положение погасания. Снова выводится анализатор и по перемещению световой полоски судят об относительном показателе преломления (больше, меньше или равен) во втором положении осколка.

Просмотрев значительное количество осколков (не менее 10—15 в каждом препарате) в иммерсионных жидкостях с различными показателями преломления находят наименьший из всех наблюдаемых показателей (т. е.  $N_p$ ) и наибольший (т. е.  $N_g$ ).

Отыскание осколков или разрезов кристалла, на которых можно определить соответствующие показатели преломления ( $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$ ), производится путем наблюдения их интерференционной окраски (см. стр. 114).

Для определения состава кристаллического вещества обычно достаточно определить главные показатели преломления кристалла в сочетании с установлением его других кристаллооптических свойств, например характера погасания, двойного лучепреломления, знака зоны удлинения, оптического знака и т. д. При этом используют кристаллооптические справочники и таблицы (А. Н. Винчелл «Оптика и микроскопия искусственных минералов», «Оптическая минералогия» и т. п.).

Более точное и подробное кристаллооптическое исследование вещества осуществляется методом Федорова, а также коноскопическим методом (наблюдение в сходящемся поляризованном свете). Однако при этом требуется наличие более крупных кристаллов, редко выделяющихся при кристаллизации стекол. Вследствие этого в настоящем кратком изложении кристаллооптического анализа описание указанных методик не дается.

### Микрофотографирование фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол

При определении состава кристаллических фаз, выделяющихся в стеклах, большую помощь оказывают микрофотографии, позволяющие фиксировать характерные формы выделения этих фаз. В ряде случаев удается установить состав кристаллической фазы только по ее внешнему виду путем сравнения с имеющимися в распоряжении исследователя микрофотографиями.

При фотографировании необходимо выбирать объекты, наиболее характерные для данной кристаллической фазы. Следует также выбирать кристаллы, имеющие самые четкие контуры.

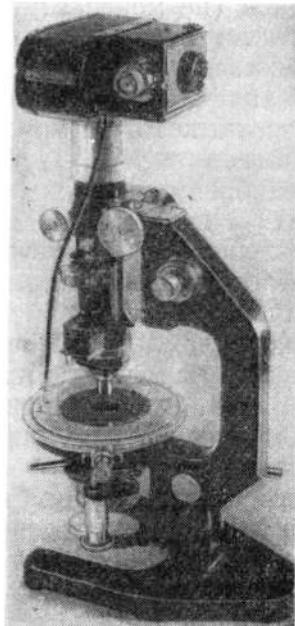
Фотографирование может производиться как при скрещенных николях (если кристаллы обладают достаточным двойным лучепреломлением), так и при выведенном анализаторе.

При установлении состава кристаллических фаз, кроме характерных форм их выделения, с помощью поляризационного микро-

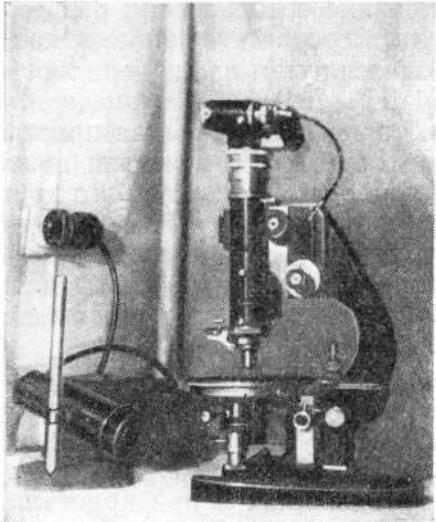
скопа определяют и их кристаллооптические характеристики, среди которых важное значение имеет двойное лучепреломление.

Характер двойного лучепреломления при просмотре кристаллов под микроскопом в скрещенных николях определяется цветами интерференции.

Естественно, что черно-белые микрофотографии кристаллов, помещенных между скрещенными николями, не могут правильно отражать наблюдаемую интерференционную картину. Для этого необходимо цветное микрофотографирование. При этом цветную микрофотографию целесообразно применять только при наличии ярких многокрасочных объектов.



Фиг. 143. Установка для микрофотосъемки с фотоаппаратом «Спорт».



Фиг. 144. Установка для микрофотосъемки с фотоаппаратом «Зенит».

Обычная микрофотография (как черно-белая, так и цветная) не может в полной мере характеризовать кристаллы, как с точки зрения их размещения (топографии), так и с точки зрения их формы (морфологии). Значительно большие возможности в этом отношении имеет стереоскопическая фотография, обеспечивающая стереоскопический эффект, благодаря которому мы ощущаем глубину пространства и объем находящихся в ней предметов.

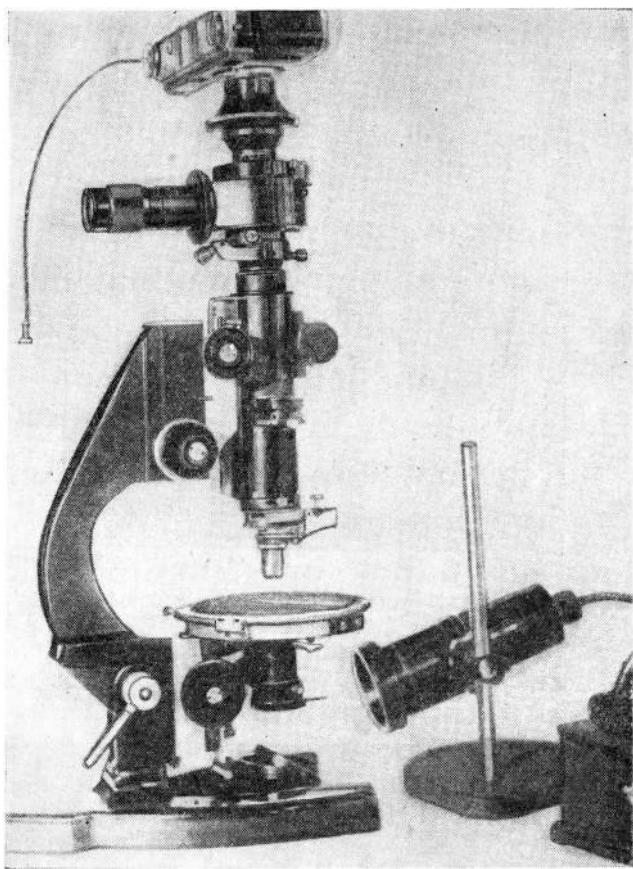
Нами было произведено микрофотографирование характерных форм кристаллических фаз, выделяющихся в оптических стеклах (фиг. 149—202).

Фотографирование производилось под поляризационным микроскопом с помощью пленочных аппаратов трех типов: «Спорт», «Зенит», «Киев».

Для возможности микрофотосъемок этими аппаратами понадобилось создание специальных приспособлений. На фиг. 143—145 пока-

заны все три установки, состоящие из поляризационного микроскопа и одного из трех перечисленных аппаратов.

Для обычной стереофотосъемки существуют специальные приспособления и фотоаппараты. Для стереоскопического микрофотографирования мы использовали бинокулярную лупу и производили съемку объекта сперва через один окуляр (правый или левый), а

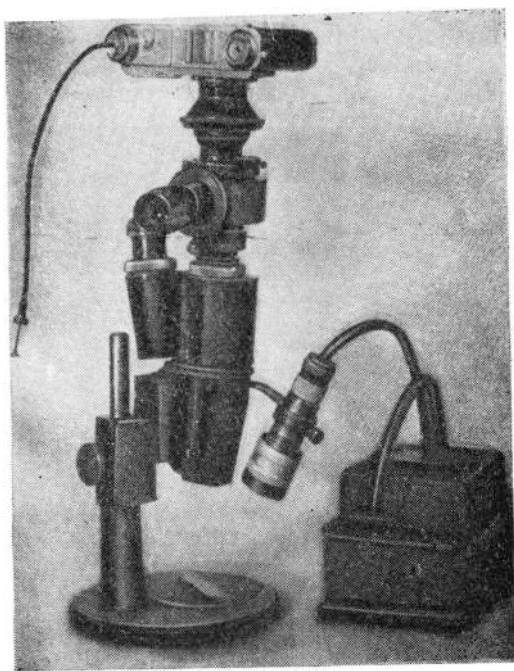


Фиг. 145. Установка для микрофотосъемки с фотоаппаратом «Киев».

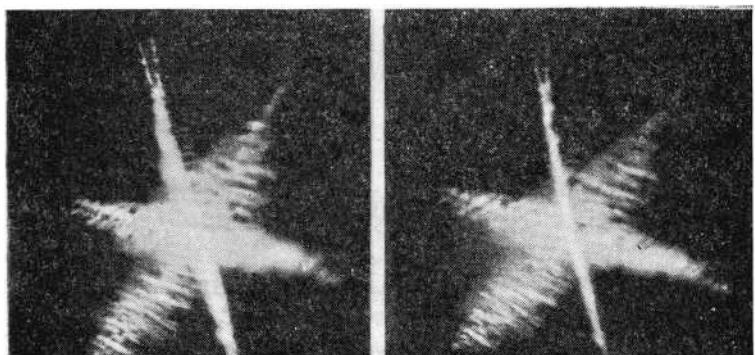
затем через второй. С этой целью был применен фотоаппарат «Киев» со специальным приспособлением для возможности съемок под микроскопом.

На фиг. 146 показана вся установка, с помощью которой производилось стереоскопическое микрофотографирование. С полученных негативов обычным путем изготавливали отпечатки, стараясь, чтобы они по возможности были одинаковой плотности.

Затем производили монтаж стереоскопической пары следующим образом: фотографии, полученные при съемке с правого и левого



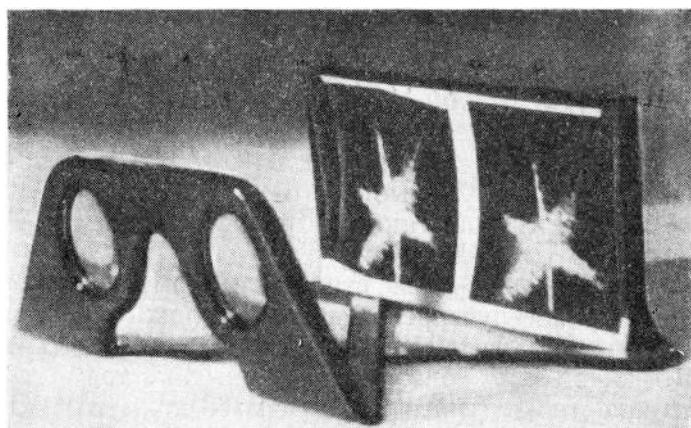
Фиг. 146. Установка для стереомикрофотосъемки.



Фиг. 147. Стереоснимок.

окуляров бинокулярной лупы, накладывали друг на друга до совпадения изображений снятого на них объекта. После этого их обрезали для получения двух одинаковых прямоугольных снимков нужного размера (приблизительно 6×6 см).

Эти два снимка наклеивали на плотную бумагу (фиг. 147). Фотографии наклеивали в таком положении, при котором наблюдался



Фиг. 148. Стереоскоп.

наилучший стереоэффект. Правильность наклейки проверялась с помощью стереоскопа (фиг. 148).

При рассматривании в стереоскоп обе половины стереоснимков должны быть хорошо и одинаково освещены.

Метод стереоскопического микрофотографирования может быть с успехом применен не только при изучении кристаллизации стекол, но и при исследовании других явлений, например пузырьности, образования налетов, процессов стеклообразования и т. п.

#### **КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ, ВЫДЕЛЯЮЩИЕСЯ В ОПТИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ**

Формы кристаллических образований, выделяющихся в процессе расстекловывания, бывают различны. При малых вязкостях и медленной кристаллизации получаются относительно крупные, хорошо ограниченные кристаллы, что, например, наблюдаем в некоторых многобаривых стеклах (фиг. 163—171, 183—185). При сравнительно малых вязкостях и большой скорости кристаллизации возникают скелетные формы. В качестве примера можно привести кристаллизацию тридимита в оптическом стекле типа кроны (фиг. 151). При больших вязкостях выделяются сферолиты, т. е. кристаллические образования, имеющие форму шара (фиг. 190), наблюдаемые в масе стекла.

При возникновении тонкой кристаллической пленки на поверхности стекла кристаллические образования имеют форму не щара, а плоского диска (т. е. «дисколита»). Бывает и промежуточное между

дисколитом и сферолитом кристаллическое образование,— полусферолит.

После занесения внутрь стекломассы кристаллы могут менять свою первоначальную форму, например, «скелеты» — в правильно ограниченные кристаллы, мелкие скелетные формы и кристаллы могут явиться началом образования сферолитов.

В результате исследований физико-химическим и кристаллооптическим методами было установлено, что при кристаллизации оптических стекол выделяются фазы следующих составов:

1)  $\text{SiO}_2$  в виде кварца, тридимита и кристобалита.

а) Кварц. Гексагональные дипирамиды и комбинация гексагональной призмы с гексагональной дипирамидой. Оптический знак «+»,  $N_g = 1,553$ ,  $N_p = 1,544$  (фиг. 149, 150).

б) Тридимит. Скелетные формы: кристаллы в виде треугольных и шестиугольных пластинок. Двупреломление слабое.  $N_g = 1,473$ ,  $N_p = 1,469$  (фиг. 151—157).

в) Кристобалит. Иглы, скелетные формы и сфоролиты, имеющие слабое двойное лучепреломление и положительное удлинение  $N_g = 1,487$ ,  $N_p = 1,484$  (фиг. 158—162).

2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — корунд. Тригональная сингония, треугольные и шестиугольные пластинки (фиг. 163)  $N_g = 1,768$ ,  $N_p = 1,760$ . Оптический знак минус.

3)  $\text{Sb}_m\text{O}_n$  — окисел сурьмы. Шестиугольные пластинки с высоким показателем преломления. Оптический знак минус.  $N = \sim 2,0$  (фиг. 164—168).

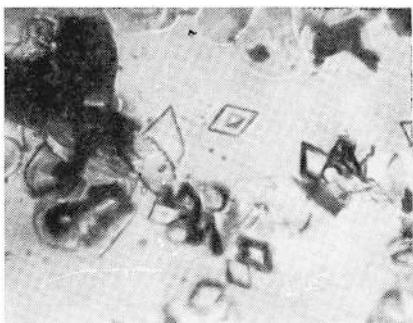
4)  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  — дисиликат бария. Хорошо образованные кристаллы ромбической сингонии и скелетные формы, обладающие довольно сильным двойным лучепреломлением  $N_g = 1,621$ ,  $N_m = 1,612$ ,  $N_p = 1,597$  (фиг. 169—182).  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  образует непрерывный ряд смешанных кристаллов с  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ; оптические свойства непрерывно меняются с составом.

5)  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  — дибариумсиликат. Ромбическая сингония. Пластинки, имеющие форму ромбов со сравнительно высоким двойным лучепреломлением.  $N_g = 1,645$ ,  $N_m = 1,625$ ,  $N_p = 1,620$  (фиг. 183—188).  $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  образует непрерывный ряд твердых растворов с  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; оптические свойства их непрерывно меняются с составом.

6)  $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$  — метасиликат бария. Ромбическая сингония. Зерна и игольчатые агрегаты. Двупреломление слабое,  $N_g = 1,678$ ,  $N_m = 1,674$ ,  $N_p = 1,673$  (фиг. 189).

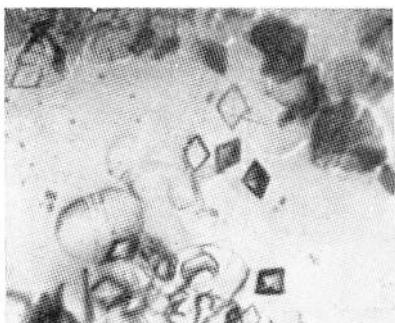
7) Смешанные кристаллы калиевых и бариевых силикатов. Скелетные образования и сферолиты с высоким двойным лучепреломлением,  $N < 1,595$  (фиг. 190—191).

8) Силикаты свинца. Выделяются в виде дипирамид, призм и игл с высоким показателем преломления и значительным двупреломлением. Наиболее высоким показателем преломления обладают силикаты типа  $m\text{PbO} \cdot n\text{SiO}_2$  (1,97—2,20). Силикаты типа  $m\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{PbO}_p\text{SiO}_2$  обладают более низким показателем преломления (фиг. 192—202).

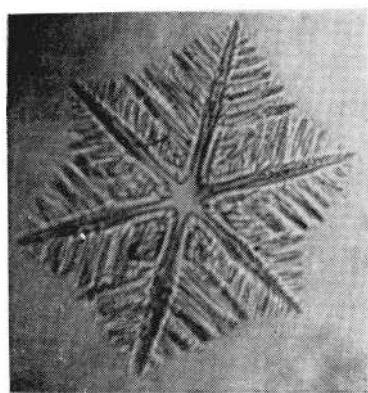


Фиг. 149.

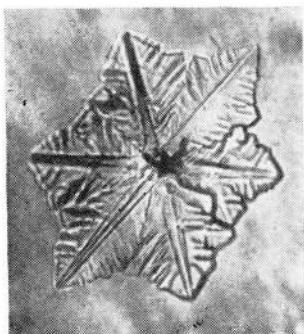
Фиг. 149—150. Кристаллизация кварца в оптических стеклах.



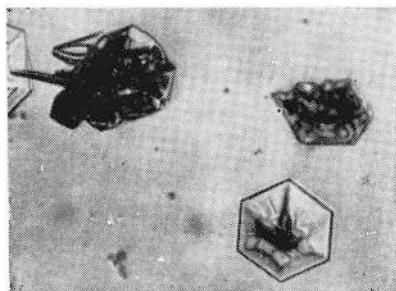
Фиг. 150.



Фиг. 151.

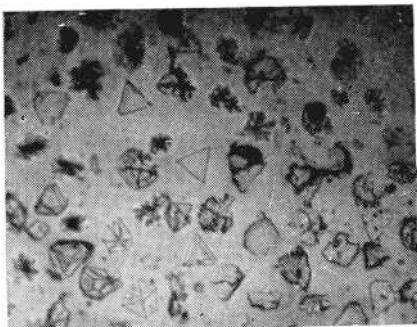


Фиг. 152.

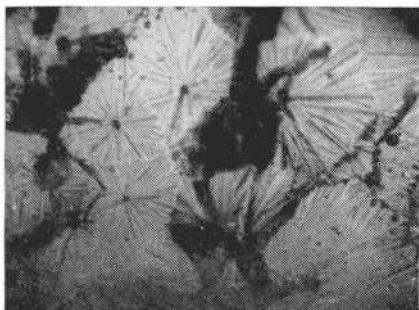


Фиг. 153.

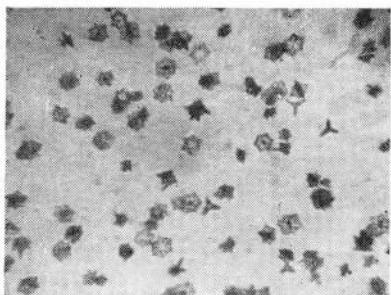
Фиг. 151—154. Кристаллизация тридимита в оптических стеклах.



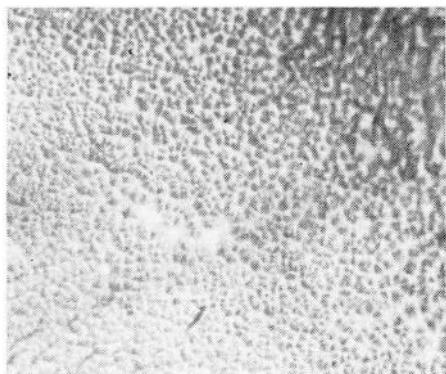
Фиг. 154.



Фиг. 155.

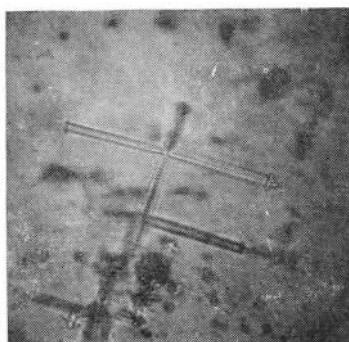


Фиг. 156.

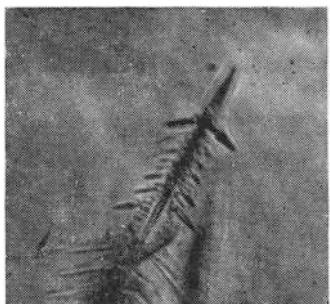


Фиг. 157.

Фиг. 155—157. Кристаллизация тридимита в оптических стеклах.



Фиг. 158.



Фиг. 159.

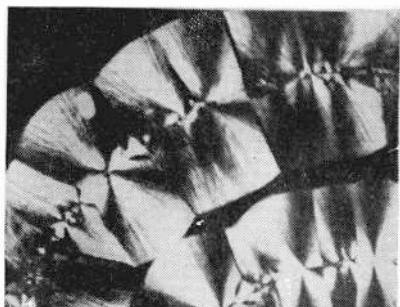
Фиг. 158—159. Кристаллизация кристобалита в оптических стеклах.



Фиг. 160.

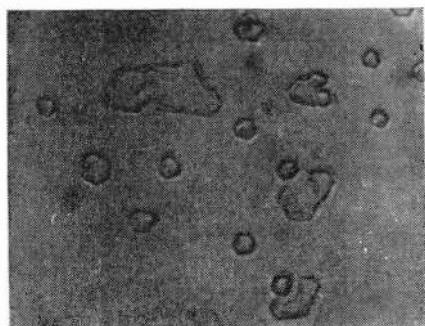


Фиг. 161.

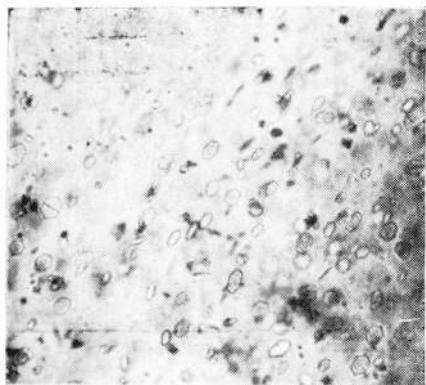


Фиг. 162.

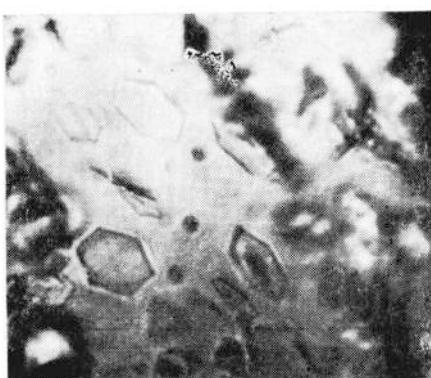
Фиг. 160—162. Кристаллизация кристобалита в оптических стеклах.



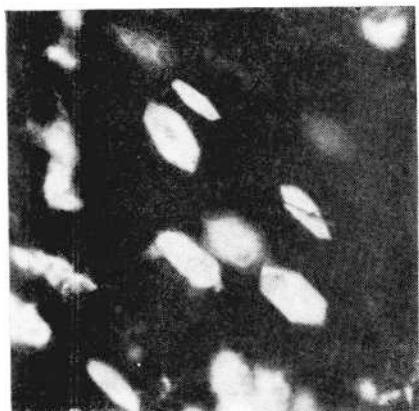
Фиг. 163. Кристаллизация окиси алюминия в оптических стеклах.



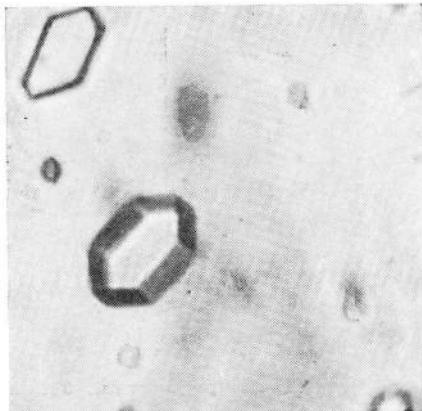
Фиг. 164.



Фиг. 165.



Фиг. 166.

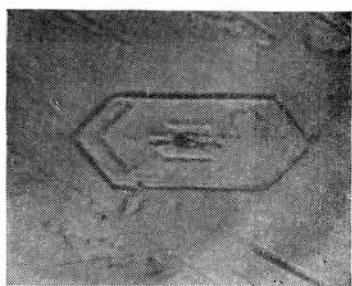


Фиг. 167.

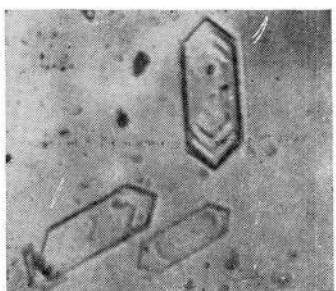


Фиг. 168.

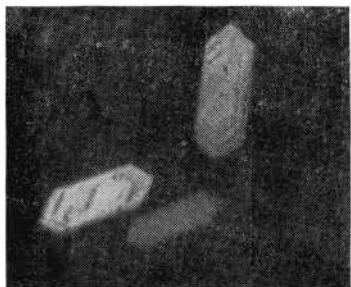
Фиг. 164—168. Кристаллизация окисла сурьмы  $Sb_2O_3$  в оптических стеклах.



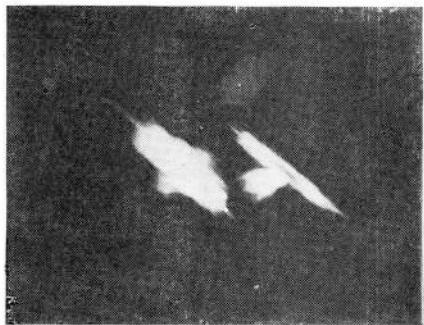
Фиг. 169.



Фиг. 170.



Фиг. 171.



Фиг. 172.

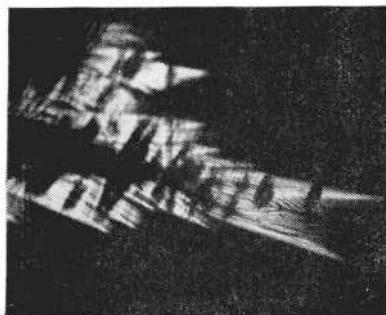


Фиг. 173.

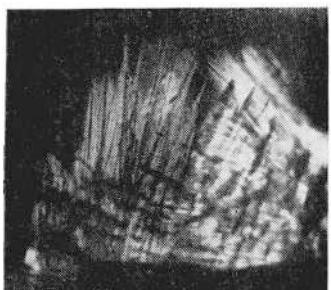


Фиг. 174.

Фиг. 169—174. Кристаллизация дисиликата бария в оптических стеклах.



Фиг. 175.



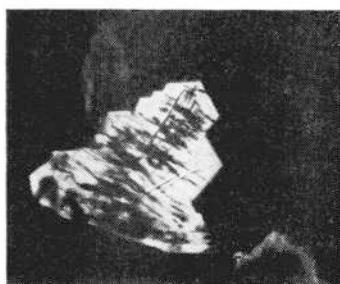
Фиг. 176.



Фиг. 177.



Фиг. 178.

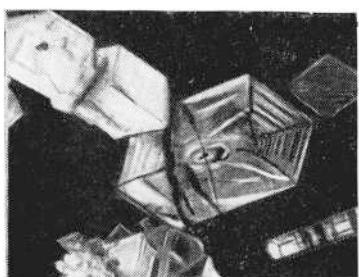


Фиг. 179.

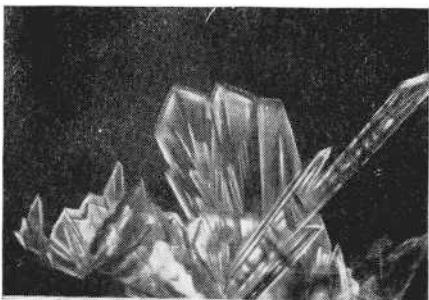


Фиг. 180.

Фиг. 175—180. Кристаллизация дисиликата бария в оптических стеклах.

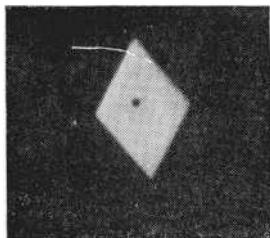


Фиг. 181

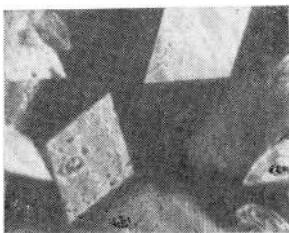


Фиг. 182.

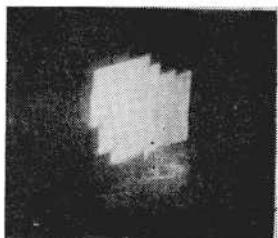
Фиг. 181—182. Кристаллизация дисиликата бария в оптических стеклах.



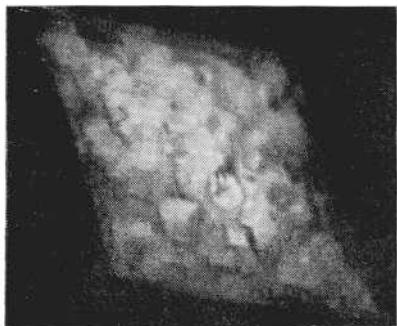
Фиг. 183.



Фиг. 184.

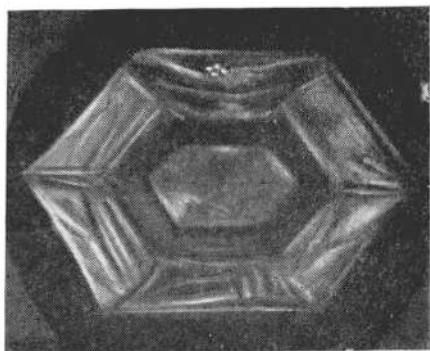


Фиг. 185.

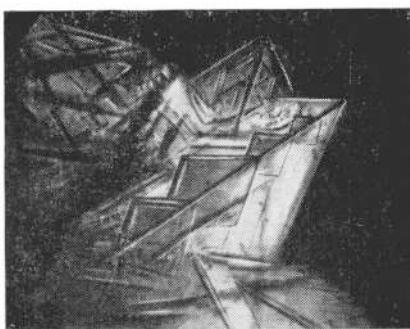


Фиг. 186.

Фиг. 183—186. Кристаллизация дибарий-тристиликата в оптических стеклах.

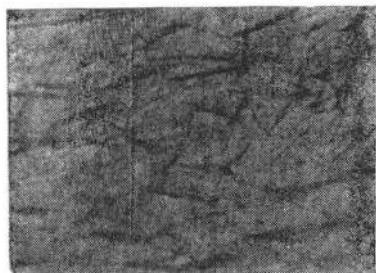


Фиг. 187.

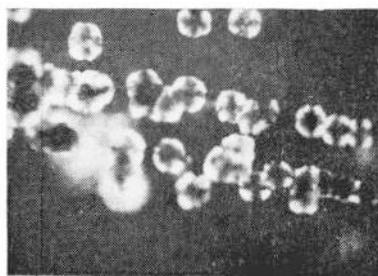


Фиг. 188.

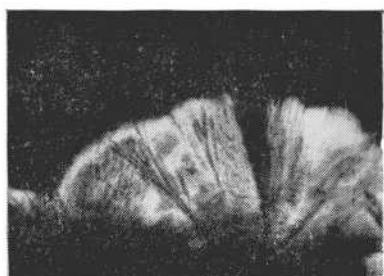
Фиг. 187—188. Кристаллизация либарий-трисиликата в оптических стеклах.



Фиг. 189. Кристаллизация метасиликата бария в оптических стеклах.

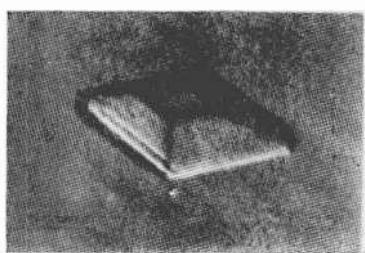


Фиг. 190.

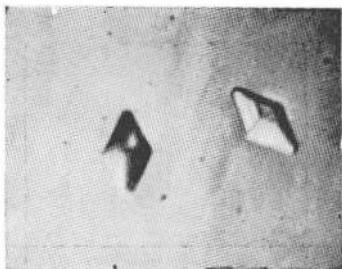


Фиг. 191.

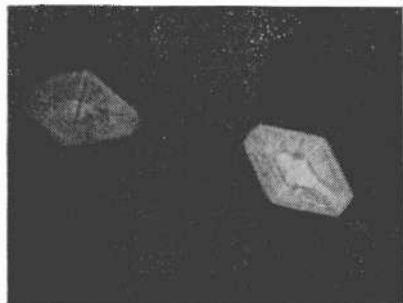
Фиг. 190—191. Кристаллизация смешанных кристаллов калиевых и барияевых силикатов.



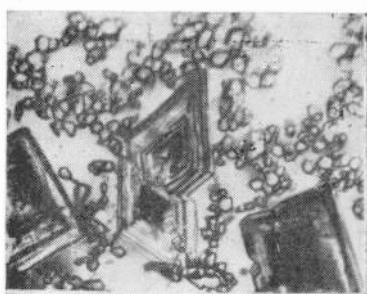
Фиг. 192.



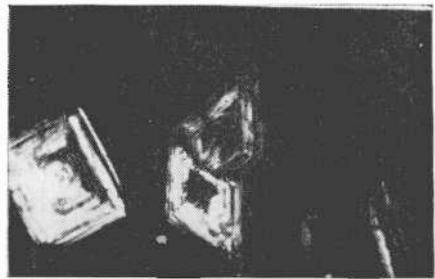
Фиг. 193.



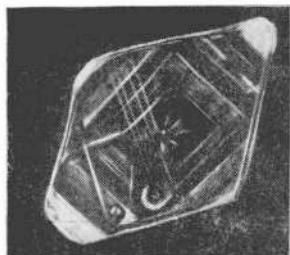
Фиг. 194.



Фиг. 195.

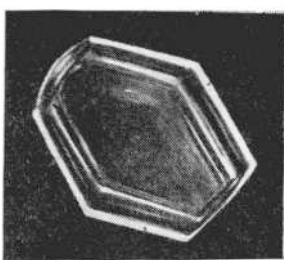


Фиг. 196.

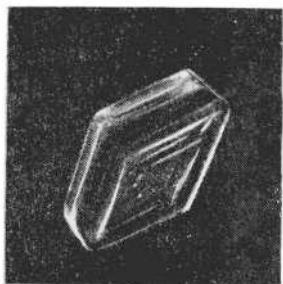


Фиг. 197.

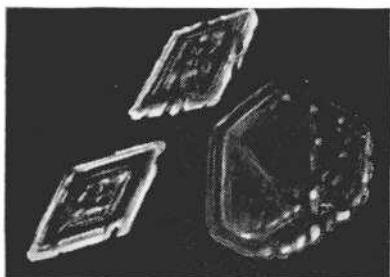
Фиг. 192—197. Кристаллизация силикатов свинца в оптических стеклах.



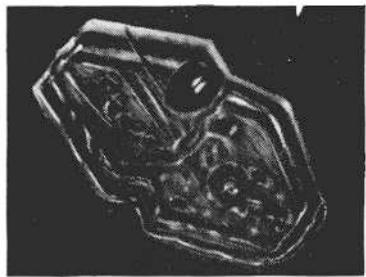
Фиг. 198.



Фиг. 199.



Фиг. 200.



Фиг. 201.



Фиг. 202.

Фиг. 196—202. Кристаллизация силикатов свинца в оптических стеклах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Безбородов М. А., Камни и свили в стекле. Промстройиздат, 1953.
2. Белянкин Д. С., Труды Петрографического института АН СССР, изд. АН СССР, вып. 4, 1933, стр. 5—20.
3. Белянкин Д. С., Лапин В. В., Торопов Н. А., Физико-химические системы силикатной технологии, Промстройиздат, 1954.
4. Бокий Г. В., Иммерсионный метод. Изд. МГУ, 1948.
5. Ботвинкин О. К., Физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1955.
6. Гольденберг Л. Г. и Поляк В. В., «Стекло и керамика», 1955, № 12.
7. Гребенщиков И. В. и Кракау К. А., Труды ГОИ, т. V, вып. 45, 1929.
8. Гуткина Н. Г., «Оптико-механическая промышленность», 1957, № 6.
9. Даувальтер А. Н., «Стекло и керамика», 1955, № 3.
10. Евстропьев К. С., и Торопов Н. А., Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1956.
11. Зак А. П., Иоффе С. И., Кристаллизация промышленных стекол, Гизлэгпром, 1937.
12. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., ДАН СССР, 91, № 2, 1953.
13. Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1956.
14. Китайгородский И. И., Труды института народного хозяйства им. Г. В. Плеханова, 1928.
15. Китайгородский И. И., Кристаллизационная способность доломитовых стекол, Стекольно-керамическая лаборатория ин-та народного хозяйства им. Плеханова, 1930.
16. Китайгородский И. И. и Кешиян Т. Н., «Журнал прикладной химии», 1939, XII, № 9.
17. Китайгородский И. И., Кешиян Т. Н., Варшал Б. Г., «Стекло и керамика», 1955, № 2.
18. Кракау К. А., Мухин Е. Я., Генрих М. С., ДАН СССР, 16, № 5, 1937.
19. Куманин К. Г. и Мухин Е. Я., «Оптико-механическая промышленность», 1940, № 1.
20. Куманин К. Г. и Мухин Е. Я., «Оптико-механическая промышленность», 1947, № 1.
21. Лодочников В. Н., Основы кристаллооптики, Госгеолиздат, 1947.
22. Строение стекла, Труды совещания по строению стекла, Изд. АН СССР, ноябрь, 1955.
23. Мухин Е. Я., «Оптико-механическая промышленность», 1958, № 10.
24. Мухин Е. Я. и Гуткина Н. Г., «Оптико-механическая промышленность», 1957, № 4.
25. Охотин М. В., Левина Р. С., «Стекло и керамика», 1954, № 11.
26. Охотин М. В., Левина Р. С., Виноградова Е. К., «Стекло и керамика», 1954, № 6.
27. Пономарев И. Ф., Стеклообразное состояние и расстекловывание, Сб. «Строение стекла», 1933, стр. 67—69.

28. Попов С. М. и Шафрановский Н. И., Кристаллография, Госгеотехиздат, 1955.
29. Соколов А. А., «Стекло и керамика», 1949, № 8.
30. Сб. Строение стекла, 1933.
31. Тамман Г., «Стеклообразное состояние», ОНТИ, 1935.
32. Татарский В. Б., Кристаллооптика и иммерсионный метод определения вещества, Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1949.
33. Флоринская В. А. и Печеникина Р. С., «Оптика и спектроскопия», 1956, т. I, вып. 5.
34. Холл Ф. и Инслей Г., Диаграммы равновесия силикатных систем, ВНИТО силикатной промышленности, 1936.
35. Четвериков С. Д. и Мацуялова Н. С., Приложение к книге А. П. Зака и С. И. Иофе, «Кристаллизация промышленных стекол», Гизлэгпром, 1937.
36. Wright F. E., Journ Wash. Acad. Sci., 3, 1913, 232.
37. Greig J. W., Americ. Journ. Sci., 5, 1927, 1.
38. Grossman V., Glass Industry, N 8, 1929.
39. Doepter C., Physikal-Chem. Mineral, Leipzig, 1905.
40. Endell K., Ztschr. f. Kryst., 56, 191—193, 1923.
41. Eskola P., Americ. Journ. Sci., 4, 1922, 331.
42. Jebsen-Marwedel H., Glastechn. Ber., 25 (5), 140—142, 1952.
43. Jebsen-Marwedel H., Sprechsaal Keramic-Glass-Email, 87, 10, 1954.
44. Jentzsch F., Ztschr. f. wiss Mikroskop, 27, 259—264, 1910.
45. Kracek F., Journ. Phys. Chem., 34, 1583, 1930.
46. Lewin M. и Ugrinic G. M., Journ. of Research of the National Bureau of Standards, 1953, v. 51, 1.
47. Löffler, Diss, Berlin, 1930.
48. Milne A. Y., Journ. of the Society of Glass Technology, 1952, XXXIV, N 10.
49. Morey G., Journ. Amerie. Ceramic Soc., 13, 1931, 10.
50. Morey G., Bowen N., Journ. Soc. Glass Techn., 9, 226, 1925.
51. Müllensiefen, Zschimmer, Glastechn. Ber., 5, 1931.
52. Nacken R. Centr. — Bl. f. Mineral., 328, 1913.
53. Newkirk John B., Rev. Scient. Instrum., 1953, 24, 12.
54. Parmelee C. и Monack, Journ. Soc. Gl. Techn., 1931, 52, 322—336.
55. Peddie C. Y., Defects in Glass, „Glass Publications”, London, 1927.
56. Tabata K., Journ. Amerie. Cer. Soc., v. X, N 1, 6—22, 1927.
57. Zschimmer E. и Dietzel A., Sprechsaal, Bd. 60, N 7, 8, 9, 10, 11, 12.
58. Schumoff-Deleano и Dittler E., Zentral blatt f. Mineral., 753, 1911.
59. Jaeger F. M., Anleitg. z. Ausführg. exakt. Messungen Groningen, 1913.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
<i>Предисловие</i>	3
<i>Глава I. Введение</i>	5
<i>Глава II. Методы изучения процессов кристаллизации стекол</i>	14
Исследования фазовых равновесий стеклообразующих систем	14
Понятие о фазовых равновесиях	14
Методы исследования фазовых равновесий	25
Исследование кинетики кристаллизации стекол	39
Методы исследования кристаллизационной способности стекол	46
<i>Глава III. Кристаллизация стекол</i>	56
Кристаллизация однокомпонентного стекла (кварцевого)	56
Кристаллизационная способность кварцевого стекла	56
Изучение влияния предварительной термической обработки на кристаллизацию кварцевого стекла	57
Изменение скорости кристаллизации кварцевого стекла во времени	58
Кристаллизация двух- и трехкомпонентных стекол	60
Кристаллизация поликомпонентных промышленных стекол (неоптических)	61
Кристаллизация поликомпонентных стекол (оптических)	67
Классификация оптических стекол по характеру и степени их кристаллизации	67
Причины кристаллизации стекол в производственных условиях	70
Влияние поверхностей раздела фаз на кристаллизацию стекол	70
<i>Глава IV. Физико-химический метод понижения кристаллизационной способности стекол</i>	80
<i>Глава V. Методы определения химического состава фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол</i>	89
Методы непосредственного определения химического состава кристаллических фаз	89
Методы сравнения	92
Определение кристаллических фаз в стеклах кристаллооптическим методом	93
Микрофотографирование фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол	119
Кристаллические фазы, выделяющиеся в оптических стеклах	123
<i>Литература</i>	125

*Евгений Яковлевич Мухин и Ноэми Гицшевна Гуткина*

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ И МЕТОДЫ ЕЕ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ**

**Издательский редактор П. Б. Морозова**

**Техн. ред. Н. А. Пухликова**

Т—13432      Подписано в печать 16/XII 1959 г.      Учетно-изд. л. 8  
Формат бумаги 60×92<sup>1/16</sup>=4,38 бум. л.—8,75 печ. л., в т. ч. 5 вкл.  
Цена 7 р. 70 к.      Тираж 1650 экз.      Заказ 471/9553

**Типография Оборонгиза**

**Замеченные опечатки**

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
16	5 снизу	упругости пара, метастабильных	упругости пара метастабильных	авт.
84	5 снизу	стеклообразующихся	стеклообразующих	тип.
90	2 и 3 снизу	Gebsen—Marwedel	Jebsen—Marwedel	авт.
90	7 снизу	стр. 67—69	стр. 83	авт.
91	6 снизу	температуру,	температуру ликвидуса,	ред. изд.
108	фиг. 134	Ось кругового сече- ния обозначена $b_1$ — $b_1$	$b$ — $b$	авт.
108	9 и 11 снизу	$Ng$	$Ng'$	ред. изд.
111	21 сверху	( $P$ — $P$ );	( $P$ — $P$ ),	авт.
124	14 сверху	Скелетные формы:	Скелетные формы,	авт.
126	1 сверху	Попов С. М.	Попов Г. М.	авт.



4  
16505

91

16505